

**АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
КАК ИНИЦИATORЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛЬНЫХ
МОНОМЕРОВ. I**

***Н. М. Лапшин, Б. Н. Морыгганов, Г. А. Разуваев,
А. В. Рябов, М. Л. Хидекель***

В литературе имеется большое количество работ, в которых показано, что инициирующая активность и скорость разложения перекисных соединений увеличиваются при добавлении различного рода аминов [1—5]. В связи с этим нам представлялось интересным изучить инициирующую способность перекисных соединений, уже содержащих в своей молекуле аминные или амидные группы. По этому вопросу опубликована лишь работа [6], посвященная синтезу и исследованию инициирующей активности перекисных соединений типа: $\text{Ar} - \text{NH} - \text{CO} - \text{R}$, где R — кумильный или трет.бутильный радикал, а Ar — фенильный или нафтильный радикал.

В настоящей работе мы исследовали инициирующую способность азотсодержащих перекисей, обладающих группой: $> \text{N} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{O}-$. Была сделана попытка исследовать зависимость инициирующей активности перекисных соединений от их строения, сопоставить активности класса перекисей, обладающих указанной выше группой, и типичных представителей класса пероксикарбаматов — кумил-N-фенилпероксикарбамата и гексаметилен-N,N'-бис- α -кумилпероксикарбамата. Исследовали также влияние природы мономера, температуры и других факторов на скорость полимеризации.

Экспериментальная часть

Синтез инициаторов. Кумил-N-фенилпероксикарбамат и гексаметилен-N-, N'-бис- α -кумилпероксикарбамат были синтезированы из соответствующих изоцианатов и гидроперекиси кумола в присутствии пиридина согласно [6, 7]. Синтез других азотсодержащих перекисей осуществлялся в соответствии с работой [8]. Отметим, что N, N'-бис-(кумилпероксиметил)мочевина была впервые синтезирована нами по следующей методике: 6 г мочевины (0,1 моля) в 400 мл 2 н. раствора H_2SO_4 встраивали с 31,2 г (0,2 моля) тщательно очищенной гидроперекиси кумола и 20 мл 30%-ного (0,2 моля) формалина в течение одного часа. После этого реакционную смесь помещали в холодильник и выдерживали в нем в течение 12 час. Образовавшуюся перекись отсасывали, сушили и перекристаллизовывали из большого объема диоксана. Полученная перекись представляла твердый продукт белого цвета с т. пл. 120—121°. Выход сырого продукта составлял 34,8 г (42% от теоретического). Йодометрический анализ показал содержание перекиси в полученном образце около 99%.

Найдено, %: С 64,95; Н 7,11.
 $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{N}_2$. Вычислено, %: С 64,76; Н 6,97.

Все синтезированные соединения очищали многократной перекристаллизацией или вакуум-перегонкой. Применяемые препараты содержали 98—99% перекиси. Контрольный анализ проводили йодометрическим методом.

Методика эксперимента

Мономеры очищали от стабилизатора, перегоняли в вакууме и освобождали от воздуха многократными перегонками при низких температурах в вакууме. Исследование полимеризации, инициированной перекисями, проводили дилатометрическим

методом. Начальную скорость полимеризации подсчитывали по данным сокращения объема, которые были получены при помощи обычного ампульного дилатометра с градуированным капиляром. В тех же случаях, когда необходимо было иметь полную кривую зависимости глубины превращения от времени, использовали дилатометр с ртутным затвором [9].

Глубину превращения рассчитывали по данным о сокращении объема во времени.

Исследование инициирующей активности перекисей при полимеризации метилметакрилата, метакриловой кислоты, акрилонитрила и стирола при инициировании азотсодержащими перекисями

Значения начальных скоростей полимеризации метилметакрилата, метакриловой кислоты, акрилонитрила и стирола при инициировании азотсодержащими перекисями

Инициатор	Формула	Начальная скорость превращения (v_H), % превращения /мин. · 10 ⁻²			
		Метилметакрилат ^a	Метакриловая кислота ¹	Акрилонитрил ²	Стирол ³
Кумил-N-фенилпероксикарбамат	$C_6H_5NCO - O - O - C(CH_3)_2C_6H_5$	0,0073	4,8	~30	27,5
N-Кумилпероксиметилбензамид	$C_6H_5CONHCH_2 - O - O - C(CH_3)_2C_6H_5$	0,0073	не инициирует	0,598	0,943
6-is-Бензаминометилпероксид	$C_6H_5CONHCH_2 - O - O - CH_2NHCO_2C_6H_5$	0,0073	0,418	0,596	4,50
Гексаметилен-N,N'-бис- α -кумилперокси- карбамат	$C_6H_5 - C(CH_3)_2O - OC(O)NH(CH_2)_6NH(O)C - O -$ $- OC(CH_3)_2C_6H_5$	0,0050	0,546	0,74	6,54
N,N'-бис-(Кумилпероксиметил)мочевина	$C_6H_5C(CH_3)_2O - OCH_2NHCONHCH_2 - O -$ $- OC(CH_3)_2C_6H_5$	0,0050	0,49	0,60	2,90
бис-(Дициклогексиламинометил)пероксид	$(C_6H_{11})_2NCH_2 - O - O - CH_2N(C_6H_{11})_2$	0,0050	0,3	не инициирует	9,55
Кумилпероксиметилдиметиламин	$(C_6H_5)_2NCH_2 - O - O - C(CH_3)_2C_6H_5$	0,0050	0,15	0,3	1,25
Н-Кумилпероксиметилдициклогексиламин	$(C_6H_{11})_2NCH_2 - O - O - C(CH_3)_2C_6H_5$	0,0050	0,83	1,57	0,537

^a Температура полимеризации 60°. ¹ Температура полимеризации 50°. ² Температура полимеризации 120°.

С другой стороны, интересно сопоставить соединения, содержащие в своей молекуле по две перекисные группы: гексаметилен-N,N'-бис- α -кумилпероксикарбамат и N,N'-бис-(кумилпероксиметил)мочевину. И в этом случае качественно соблюдается приведенная выше зависимость иниции-

рующей активности от строения соединения и прежде всего от химической природы групп, находящихся между атомом азота и перекисной группой; замена метиленового мостика карбонильной группой приводит к сильному увеличению активности перекиси. Сопоставление кумилпероксиметилдициклогексиламина и бис-(дициклогексиламинометил)пероксида показывает, что несимметричная перекись инициирует полимеризацию

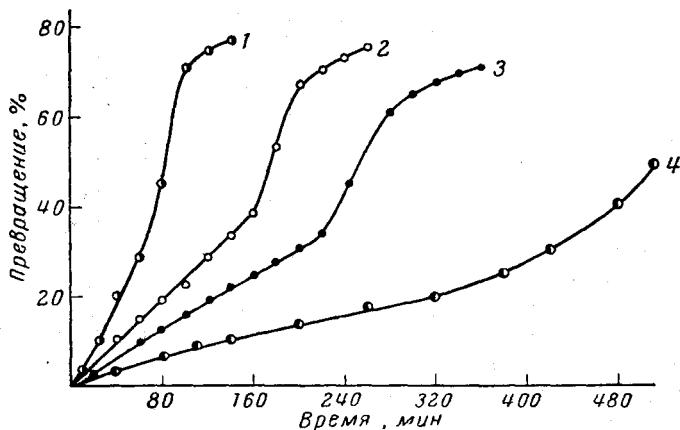


Рис. 1. Зависимость степени превращения метилметакрилата от времени полимеризации при разных температурах. Начальная концентрация инициатора $c_0 = 0,2\%$ от веса мономера:

1 — инициатор — кумил-N-фенилпероксикарбамат, 60°; 2 — инициатор тот же, 50°; 3 — инициатор тот же, 40°; 4 — инициатор — перекись бензоила, 50°

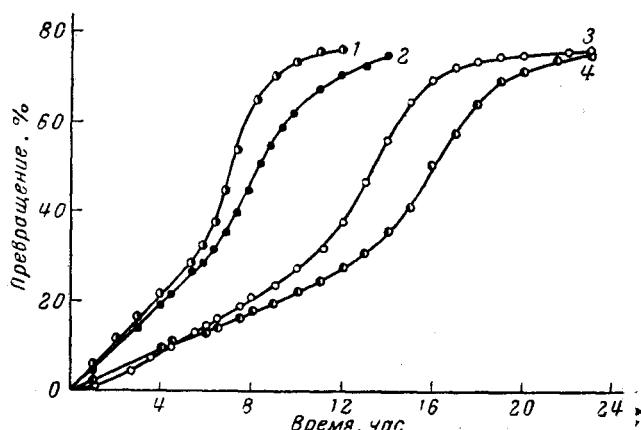


Рис. 2. Зависимость степени превращения метилметакрилата от времени полимеризации. Инициатор — кумил-N-фенилпероксикарбамат (c_0 — в % от веса мономера):

1 — $c_0 = 0,2$, 30°; 2 — $c_0 = 0,08$, 30°; 3 — $c_0 = 0,2$, 22°;

4 — $c_0 = 0,08$, 22°

с большей скоростью. Интересно сравнить также кумилпероксиметилдициклогексиламин с кумилпероксиметилдиметиламином. Из таблицы видно, что введение метильных заместителей к атому азота взамен циклогексильных приводит к значительному уменьшению инициирующей активности.

Инициирование кумил-N-фенилпероксикарбаматом ввиду высокой активности этого соединения было изучено более подробно. Кинетические

кривые полимеризации метилметакрилата при 22, 30, 40, 50 и 60° представлены на рис. 1 и 2. Установлено также, что кумил-N-фенилпероксикарбамат инициирует полимеризацию при комнатной температуре и без предварительного удаления воздуха. Получающиеся в этом случае полимеры слегка окрашены в желтоватый цвет; интенсивность окраски зависит в основном от количества введенного в мономер инициатора.

Зависимость начальной скорости полимеризации от температуры описывается уравнением Аррениуса; энергия активации равна 11,4 ккал/моль

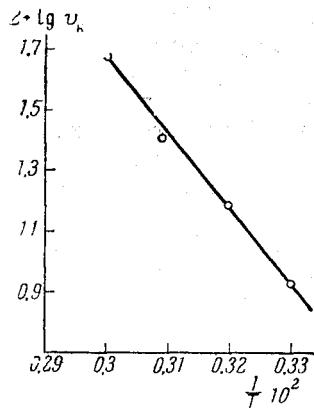


Рис. 3. Зависимость логарифма начальной скорости полимеризации от обратной температуры. Инициатор — кумил-N-фенилпероксикарбамат, $c_0 = 0,2\%$

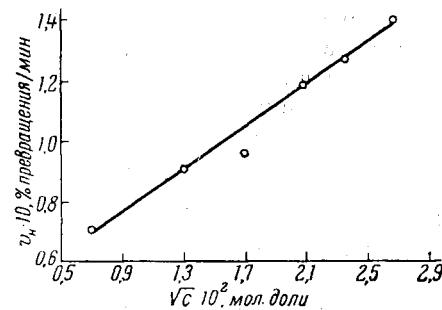


Рис. 4. Зависимость начальной скорости полимеризации (v_n) метилметакрилата от концентрации кумил-N-фенилпероксикарбамата при 40°

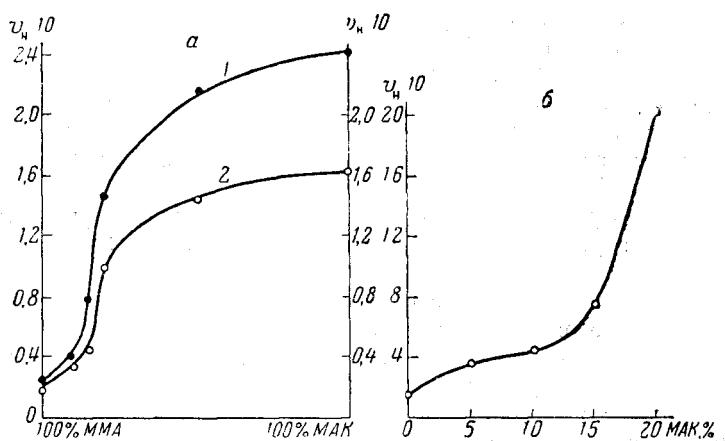


Рис. 5. Зависимость начальной скорости полимеризации (v_n) метилметакрилата (ММА) от количества добавленной метакриловой кислоты (МАК):

a — инициатор — кумилпероксиметилметиламины, температура 60°; 1 — $c_0 = 0,6\%$, 2 — $c_0 = 0,4\%$; б — инициатор кумил-N-фенилпероксикарбамат, $c_0 = 0,2\%$, температура 40°

(рис. 3). Начальная скорость полимеризации v_n изменяется от концентрации инициатора c_0 (в интервале концентраций от $0,187 \cdot 10^{-3}$ до $0,44 \times 10^{-3}$ молярных долей) в соответствии с уравнением $v_n = 3,5\sqrt{c_0} + 0,0448$ (рис. 4). Таким образом, в данном случае соблюдается прямая пропорциональная зависимость между начальной скоростью полимеризации и концентрацией инициатора в степени $1/2$.

Мы исследовали также влияние добавок метакриловой кислоты на начальную скорость полимеризации метилметакрилата в присутствии кумил-пероксиметилдиметиламина (рис. 5, а) и кумил-N-фенилпероксикарбамата (рис. 5, б). Видно, что в обоих случаях метакриловая кислота ускоряет полимеризацию метилметакрилата, причем наибольшее увеличение скорости полимеризации наблюдается при соотношении метилметакрилат : метакриловая кислота, равном 4 : 1.

П о л и м е р и з а ц и я м е т а к р и л о в о й к и с л о т ы. Полимеризацию метакриловой кислоты проводили в массе при 50°. Начальная скорость полимеризации при инициировании кумил-N-фенилпероксикарбаматом не могла быть точно определена, поскольку полимеризация протекает очень интенсивно, сразу же после частичного удаления кислорода воздуха из мономера. Из полученных данных следует, что отношения между строением перекисных инициаторов и начальной скоростью полимеризации остаются такими же, как и для случая с метилметакрилатом. По абсолютной величине скорости полимеризации метакриловой кислоты в сравнимых условиях выше.

П о л и м е р и з а ц и я а к р и л о н и т р и л а. Полимеризацию акрилонитрила проводили в массе при 50°. Очень высокие скорости полимеризации наблюдались при использовании в качестве инициаторов кумил-N-фенилпероксикарбамата и гексаметилен-N,N'-бис- α -кумилпероксикарбамата. Такая высокая активность этих инициаторов, в особенности кумил-N-фенилпероксикарбамата, позволяет проводить полимеризацию акрилонитрила и при комнатной температуре без удаления воздуха. Остальные перекиси инициируют полимеризацию со значительно меньшей скоростью. Интересно, что наиболее активным среди последних является N-кумилпероксиметилбензамид, который в случае метилметакрилата вообще не вызывал полимеризации мономера.

П о л и м е р и з а ц и я с т и р о л а. Ввиду низкой скорости полимеризации стирола при 60° для большинства перекисных инициаторов опыты проводили при 120°. Наивысшей инициирующей активностью обладает гексаметилен-N,N'-бис- α -кумилпероксикарбамат. Кажется удивительным, что довольно низкая скорость полимеризации стирола наблюдается в присутствии кумил-N-фенилпероксикарбамата. Можно предположить, что этот результат объясняется нестабильностью кумил-N-фенилпероксиметилкарабамата при высокой температуре, причем быстро протекающая реакция распада этой перекиси до стабильных продуктов успешно конкурирует с реакцией взаимодействия перекисных радикалов с мономером.

Сопоставление полученных в работе данных позволяет сделать заключение, что наличие в перекиси-инициаторе группировки $>N-CO-O-O-$ обычно увеличивает скорость полимеризации по сравнению с перекисями, содержащими группу $>N-CH_2-O-O-$. Влияние более тонких особенностей строения среди последних перекисей менее определено. В этих случаях важную роль играет, видимо, природа мономера.

Большое значение при исследовании инициирующей способности органических соединений имеет температурный интервал, в котором проводится полимеризация. Изученные перекиси, обладающие группой $>N-CH_2-O-O-$, наилучшим образом работают при повышенных температурах (120° и выше для стирола). Наоборот, для кумил-N-фенилпероксикарбамата самым благоприятным является диапазон температур от 20 до 60°.

Выводы

1. Исследована инициирующая способность восьми азотсодержащих перекисных соединений (кумил-N-фенилпероксикарбамат, N-кумилпероксиметилбензамид, бис-бензаминометилпероксид, кумилпероксиметилдиметиламин, гексаметилен-N,N'-бис- α -кумилпероксикарбамат, N,N'-бис (ку-

миллероксиметил)мочевина, бис-(дициклогексиламинометил)мочевина, кумилпероксиметилциклогексиламин) при полимеризации метакриловой кислоты и ее метилового эфира, акрилонитрила и стирола.

2. Показано, что перекисные соединения, содержащие группу $> N - CO - O - O -$, в общем более активны, чем соответствующие перекиси с группой $> N - CH_2 - O - O -$.

3. Установлено, что природа мономера оказывает значительное влияние на относительную инициирующую активность исследованных перекисных соединений.

4. Показано, что для исследованных перекисей-инициаторов существуют оптимальные температуры полимеризации, зависящие от строения перекиси и природы мономера.

5. Установлено, что кумил-N-фенилпероксикарбамат является эффективным инициатором полимеризации метилметакрилата, метакриловой кислоты и акрилонитрила при комнатной температуре.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
5 I 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Horner, E. Schwenk, Angew. Chemie, 61, 411, 1949.
2. L. Horner, E. Schwenk, Liebig's Ann. Chem., 566, 69, 1950.
3. M. Imoto, S. Choe, J. Polymer Sci., 15, 485, 1955.
4. X. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, М., 1959.
5. G. Favini, Gazz. chim. ital., 89, 2121, 1959.
6. E. L. O'Brien, T. M. Beringer, R. B. Mesrobian, J. Amer. Chem. Soc., 79, 6238, 1957.
7. C. Y. Pedersen, J. Organ. Chem., 23, 252, 1958.
8. A. Rieche, E. Schmidt, E. Вeueger, Chem. Ber., 92, 1206, 1959.
9. Е. Н. Морыганов, Л. И. Ефимов, В. В. Любимова, Труды по химии и химич. технол., вып. 2, 1958, стр. 368.

NITROGENOUS PEROXIDES AS INITIATORS OF POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS I.

**N. M. Lapshin, B. N. Moryganov, G. A. Razuvraev, A. V. Ryabov,
M. L. Khidekel**

Summary

The initiating action of eight nitrogenous peroxides in the block polymerization of methylmethacrylate, methacrylic acid acrylonitrile and styrene has been investigated. Peroxides with the $> N - CO - O - O -$ group have been found to be more active than with the $> N - CH_2 - O - O -$ group. The effect of the monomer species and of the temperature on the initiating capacity of the various peroxides has also been studied. It has been shown that optimal polymerization temperatures exist for the peroxide initiators in question, depending upon the structure of the peroxide and the nature of the monomer. Cumyl-N-phenylperoxycarbamate has been found to be an efficient initiator for polymerization of methyl methacrylate, methacrylic acid and acrylonitrile at room temperature.