

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА С ТРИЭТИЛАМИНОМ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ ЭТОЙ СИСТЕМЫ

М. Ф. Маргаритова, И. Ю. Мусабекова

Изучению реакции перекиси бензоила с аминами посвящены работы Гамбаряна, Хорнера, Чалтыкяна, Багдасарьяна, Имото, Швенка и др. Более подробно исследовано взаимодействие перекиси с ароматическими и с вторичными алифатическими аминами. Изучению реакции перекиси бензоила с третичными алифатическими аминами посвящено значительно меньшее количество работ. Гамбарян [1] впервые указал на взаимодействие перекиси бензоила с триэтиламином. Бартлетт и Нозаки [2] нашли, что триэтиламин вызывает быстрый распад перекиси в винилацетате, но затрудняет его полимеризацию. Лал и Грин [3] исследовали полимеризацию метилметакрилата в присутствии перекиси бензоила и третичных аминов. Они нашли, что алифатические амины менее эффективны для полимеризации, чем ароматические. Система перекись бензоила + триэтиламин была применена ими для получения метилметакрилатной пасты.

Нами изучалось взаимодействие перекиси бензоила с триэтиламином в метилметакрилате и стироле и полимеризация этих мономеров, инициированная данной системой. Мы попытались рассмотреть эти две реакции в одних и тех же условиях и сравнить распад перекиси с образованием полимера.

I. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА С ТРИЭТИЛАМИНОМ

Экспериментальная часть

Перекись бензоила (ПБ) очищали осаждением из хлороформенного раствора метиловым спиртом и сушили в вакууме.

Триэтиламин (ТЭА) очищали от первичных и вторичных аминов кипячением с уксусным ангидридом, сушили над активированной окисью алюминия и дважды перегоняли при остаточном давлении 100 мм.

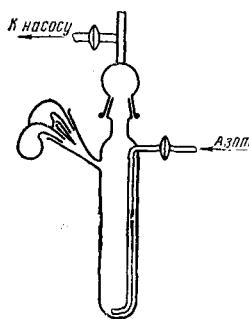


Рис. 1. Реактор для взаимодействия перекиси и амина

Реакцию проводили в реакторе (рис. 1), снабженном двумя ампулами на шлифах и обеспечивающем перемешивание растворов при их слиянии, что давало возможность правильно установить начало реакции. В каждую из ампул соответственно заливали равное количество растворов ПБ и ТЭА. Ампулы погружали в охладительную смесь из углекислоты и толуола, их содержимое замораживали, после чего из реактора откачивали воздух и реактор несколько раз промывали азотом. Затем систему эвакуировали, растворы размораживали, и реактор погружали в ультратермостат. После достижения теплового равновесия содержимое ампул одновременносливали в реактор, куда сразу же подавали азот. За начало реакции принимали момент слияния растворов ПБ и ТЭА. В течение всей реакции через реактор барботировали азот, предварительно очищенный от кислорода. Через определенные промежутки времени пришлифованный колпак реактора снимали и пипеткой быстро отбирали пробу, в которых йодометрически определяли содержание перекиси бензоила. Из-за затруднений в определении истинных концентраций амина процесс контролировали только по распаду перекиси.

Опыты проводили в ультратермостате при температуре $20,0 \pm 0,05^\circ$. Предварительно была достигнута вполне удовлетворительная воспроизводимость результатов. Расхождение между результатами параллельных опытов не превышало 2%.

Результаты опытов

Реакцию ПБ с ТЭА в метилметакрилате проводили как при эквимолекулярном соотношении компонентов системы, так и при избытке одного из них. Кроме того, были поставлены опыты с добавкой в систему диэтиламина.

Опыты показали, что под влиянием ТЭА происходит быстрый распад ПБ. Так, при эквимолекулярном соотношении компонентов уже за тридцать минут распадается около половины введенной в реакцию перекиси.

Взаимодействие ПБ и ТЭА при различных соотношениях концентраций компонентов и определение порядка реакции. Для установления зависимости скорости распада перекиси от соотношения реагирующих компонентов были поставлены опыты со следующими концентрациями ПБ и ТЭА (таблица).

Как видно из рис. 2, а и б, распад происходит тем интенсивнее, чем больше концентрация того или иного компонента. При избытке амина

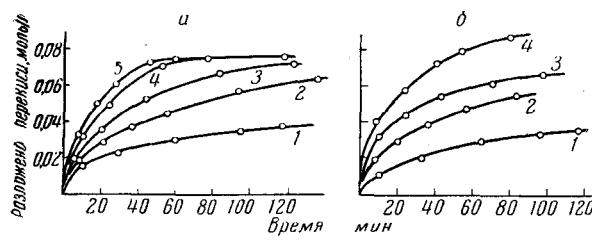


Рис. 2. Распад перекиси бензоила (ПБ) в присутствии триэтиламина (ТЭА) в метилметакрилате *а* — влияние концентрации ТЭА:

[ПБ] = 0,0745 моль/л; 1 — 0,0372 моль/л; 2 — 0,0745; 3 — 0,100; 4 — 0,149; 5 — 0,200 моль/л ТЭА

б — влияние концентрации ПБ:

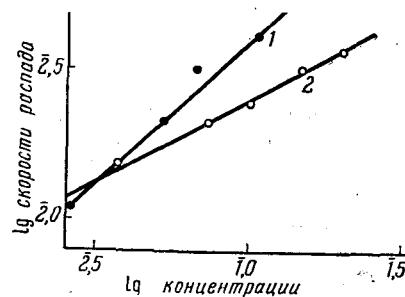
[ТЭА] = 0,0745 моль/л; 1 — 0,0372 моль/л; 2 — 0,0745; 3 — 0,100; 4 — 0,149 моль/л ПБ

наступает быстрое исчерпывание перекиси. Во всех случаях реакция идет с уменьшением скорости во времени.

При определении порядка реакции (рис. 3) оказалось, что распад ПБ под действием ТЭА в метилметакрилате имеет первый порядок по перекиси и более низкий порядок (0,6) по амину.

Рис. 3. Определение порядка реакции распада ПБ в присутствии ТЭА (по начальным скоростям)

1 — [ТЭА] = 0,0745 моль/л; [ПБ] — переменная величина; 2 — [ПБ] = 0,0745 моль/л, [ТЭА] — переменная величина



Влияние диэтиламина на распад ПБ в присутствии ТЭА. Так как Гамбарян [4] обнаружил в продуктах реакции ПБ с ТЭА диэтиламины, то, как указывалось выше, нами были проведены

дены опыты для установления влияния диэтиламина на изучаемую реакцию. Из рис. 4 можно видеть, что добавки диэтиламина вызывают дополнительный распад перекиси.

Распад ПБ в стироле и в метилметакрилате. Как видно из рис. 5, разложение ПБ под действием ТЭА протекает интенсивнее в стироле, чем в метилметакрилате.

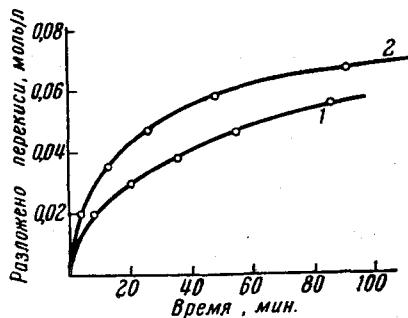


Рис. 4

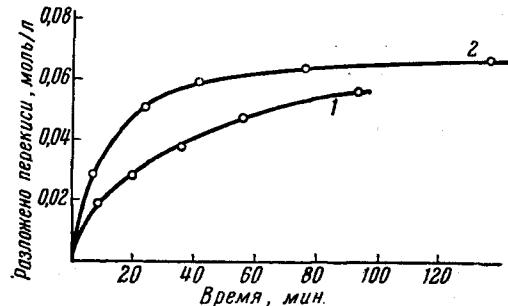


Рис. 5

Рис. 4. Влияние диэтиламина (ДЭА) на распад ПБ в присутствии ТЭА
1 — [ПБ] = 0,0745; [ТЭА] = 0,0745 моль/л; 2 — [ПБ] = 0,0745; [ТЭА] = 0,0745; [ДЭА] = 0,0745 моль/л

Рис. 5. Распад ПБ в присутствии ТЭА

1 — в метилмакрилате; 2 — в стироле

II. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ КОМБИНИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ ПБ + ТЭА

Ранее было показано, что в присутствии системы ПБ + ТЭА акрилонитрил и метилметакрилат быстро полимеризуется при комнатной температуре¹. Нами изучалась полимеризация метилметакрилата и стирола, инициированная данной системой.

Экспериментальная часть

Изучение кинетики полимеризации проводили дилатометрическим методом в бескислородных условиях при 20,0°. Во всех случаях была достигнута воспроизводимость результатов. Расхождение между параллельными опытами не превышало 3%.

Результаты опытов

Была проведена полимеризация метилметакрилата при эквимолекулярных соотношениях ПБ и ТЭА и при изменении соотношений, а также с добавкой диэтиламина и при различных температурах. Проведена полимеризация стирола при эквимолекулярном соотношении компонентов, но при различных концентрациях, и сравнительная полимеризация стирола и метилметакрилата.

Полимеризация при различных соотношениях компонентов. Как видно из рис. 6, а и б, в исследуемых условиях уже при 20° метилметакрилат полимеризуется с достаточно высокой скоростью, причем скорость полимеризации растет с увеличением концентрации одного из компонентов инициирующей системы. При больших концентрациях амина быстро наступает предел полимеризации. (Аналогичные результаты были получены в серии опытов, в которых концентрация ПБ была постоянной и равной 0,1 моль/л, а концентрация ТЭА изменялась.) Сравнивая эти данные с результатами изучения взаимодействия ПБ и ТЭА, можно сказать, что пределы полимеризации свя-

¹ Дипломная работа Кардаша, МИТХТ.

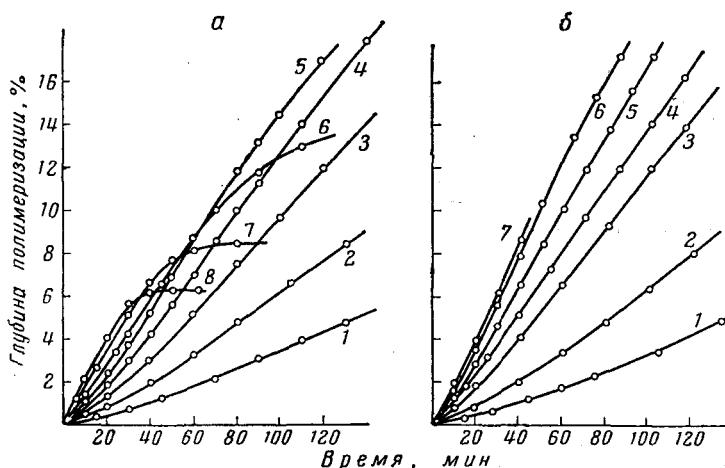


Рис. 6. Полимеризация метилметакрилата
 a — влияние концентрации ТЭА, [ПБ] = 0,0745 моль/л;
 1 — 0,0250; 2 — 0,0400; 3 — 0,0600; 4 — 0,0745; 5 — 0,100; 6 — 0,149; 7 — 0,200;
 8 — 0,250 моль/л ТЭА;
 b — влияние концентрации ПБ, [ТЭА] = 0,0745 моль/л;
 1 — 0,0300; 2 — 0,0500; 3 — 0,0745; 4 — 0,100; 5 — 0,149; 6 — 0,200;
 7 — 0,225 моль/л ПБ

заны с быстрым исчерпыванием перекиси из реакционной смеси при избытке амина.

Влияние диэтиламина. Добавки диэтиламина существенным образом не влияют на начальную скорость полимеризации (рис. 7),

но значительно приближают предел полимеризации, что вызвано, по-видимому, дополнительным неэффективным распадом перекиси (см. рис. 4).

Энергия активации. С целью определения общей энергии активации полимеризации метилметакрилата, инициированной системой

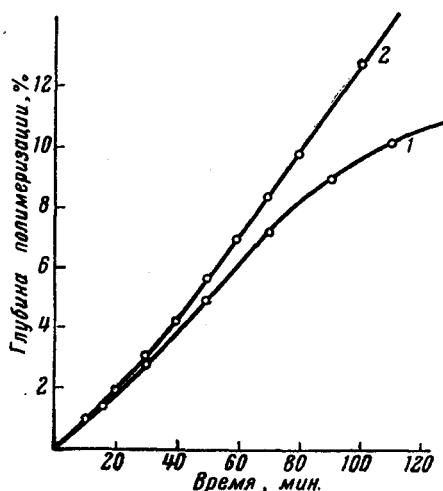


Рис. 7

Рис. 7. Полимеризация метилметакрилата в присутствии ПБ и ТЭА с добавкой диэтиламина

1 — [ПБ] = 0,0745; [ТЭА] = 0,0745, [ДЭА] = 0,0745 моль/л, 2 — [ПБ] = 0,0745; [ТЭА] = 0,0745 моль/л

Рис. 8. Полимеризация стирола при:
 1 — [ПБ] = [ТЭА] = 0,0745 моль/л, 2 — [ПБ] = [ТЭА] = 0,100 моль/л; 3 — [ПБ] = [ТЭА] = 0,149 моль/л

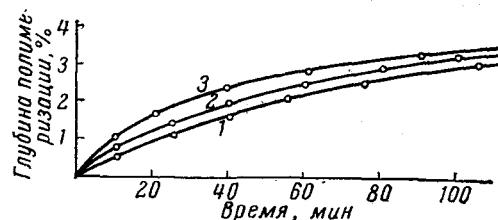


Рис. 8

ПБ + ТЭА, проводили полимеризацию при 11, 15, 20, 25 и 30°. Энергия активации оказалась равной $12,4 \pm 0,5$ ккал/моль. Это значительно

ниже энергии активации полимеризации в присутствии перекиси, что дает возможность проводить полимеризацию в присутствии изучаемой системы при сравнительно низких температурах.

Полимеризация стирола в присутствии ПБ + ТЭА. Из графиков, представленных на рис. 8 и 9, можно видеть, что полимеризация стирола в присутствии изучаемой системы идет с гораздо меньшей скоростью, чем полимеризация метилметакрилата, хотя разложение перекиси под действием триэтиламина в стироле протекает более интенсивно, чем в метилметакрилате (см. рис. 5).

Обсуждение результатов

При рассмотрении зависимости скорости полимеризации метилметакрилата от концентрации одного из компонентов при постоянной концентрации другого (рис. 10) видно, что скорость полимеризации увеличивается быстрее с возрастанием концентрации ПБ, чем при соответствующем изменении концентрации ТЭА. Из результатов опытов по взаимодействию

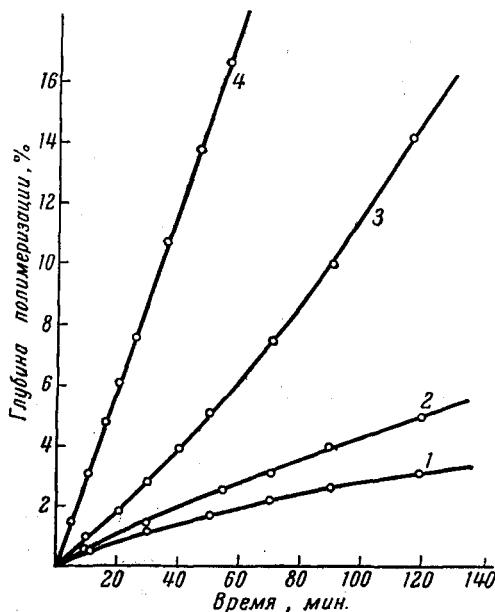


Рис. 9

Рис. 9. Полимеризация стирола (1, 2) и метилметакрилата (3, 4)
 1 — [ПБ] = [ТЭА] = 0,0745 моль/л; 2 — [ПБ] = [ДМА] = 0,0745 моль/л; 3 — [ПБ] = [ТЭА] = 0,0745 моль/л; 4 — [ПБ] = [ДМА] = 0,0745 моль/л

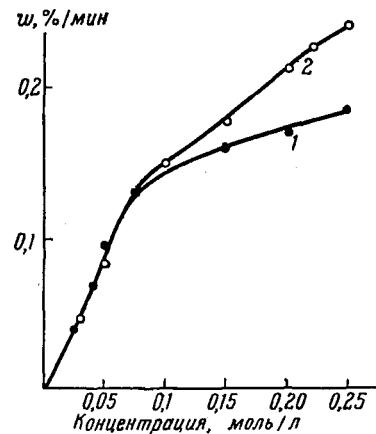
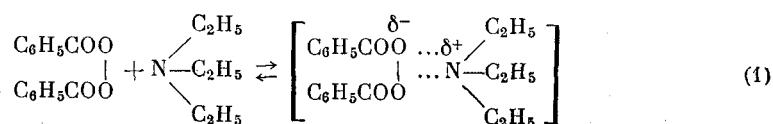


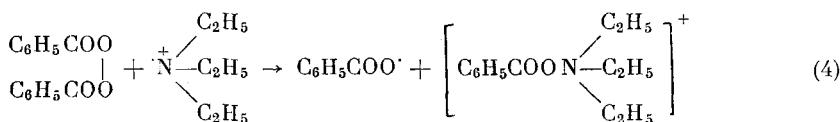
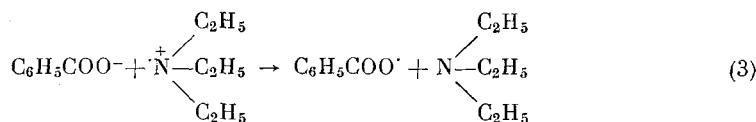
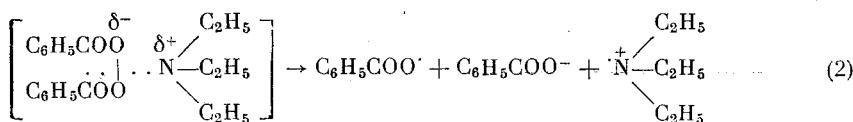
Рис. 10

Рис. 10. Зависимость скорости полимеризации от концентрации одного из компонентов
 1 — [ПБ] = 0,0745 моль/л; [ТЭА] — переменная величина, 2 — [ТЭА] = 0,0745 моль/л; [ПБ] — переменная величина

ПБ и ТЭА в метилметакрилате следует, что с увеличением концентрации одного из компонентов при постоянной концентрации другого распад ПБ тоже увеличивается, причем этот распад более интенсивен при возрастании концентрации ПБ, чем при возрастании концентрации ТЭА. Отсюда следует, что чем интенсивнее происходит распад ПБ в метилметакрилате, тем больше скорость полимеризации этого мономера.

На основании установленных закономерностей предполагается следующая схема взаимодействия перекиси бензоила с триэтиламином:





Стадию (1) можно рассматривать как равновесную бимолекулярную реакцию ПБ с ТЭА, в результате которой осуществляется смещение электрона от атома азота в амине к молекуле перекиси. Полученный комплекс разлагается на бензоатный радикал, который инициирует полимеризацию, бензоатный ион и аминиевый ион-радикал. При реакции бензоатного иона с аминиевым ион-радикалом возможна регенерация амина (очевидно, этим и объясняется меньший порядок распада по амину, чем по перекиси). В случае больших концентраций ПБ существенное значение может иметь ее цепной распад, вызванный аминиевыми ион-радикалами.

При взаимодействии ПБ с ТЭА в стироле возможен цепной распад перекиси, вызванный полимерными радикалами. По-видимому, большая активность стирольных радикалов по сравнению с метилметакрилатными является причиной более высокой скорости изучаемой реакции в стироле, чем в метилметакрилате.

Выходы

- Скорость взаимодействия перекиси бензоила с триэтиламином в метилметакрилате симбатна скорости полимеризации этого мономера в присутствии данной системы.
- Скорости полимеризации стирола и метилметакрилата антибатны скорости взаимодействия перекиси с аминами в этих мономерах.
- На основании установленных закономерностей предложена возможная схема взаимодействия перекиси бензоила с триэтиламином.

Московский институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
7 VII 1960

ЛИТЕРАТУРА

- C. П. Гамбарян, Ber., 42, 4003, 1909.
- P. D. Bartlett, K. Nozaki, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2299, 1947.
- J. Lal, R. Green, J. Polymer Sci., 17, 403, 1955.
- C. П. Гамбарян, Л. З. Казарян, Ж. общ. химии, 3, 222, 1933.

INTERACTION OF BENZOYL PEROXIDE WITH TRIETHYLAmine AND POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF THIS SYSTEM

M. F. Margaritova, I. Yu. Musabekova

S u m m a r y

The interaction of benzoyl peroxide with triethylamine in methyl methacrylate and styrene and polymerization of the monomers in the presence of this system have been investigated. The rate of peroxide-triethylamine interaction parallels the polymerization rate of methyl methacrylate. Polymerization of styrene in the presence of this system proceeds at a much lower rate than that of methyl methacrylate, although decomposition of the peroxide under the influence of triethylamine is much more intensive in the former than in the latter. A possible mechanism of the interaction has been suggested.