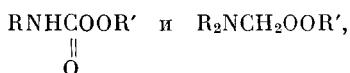


УДК 66.095.26+661.729

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

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

Ранее сообщалось [1] об инициирующей активности азотсодержащих перекисных соединений следующего строения:



где R : C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, а R' — кумильный радикал в реакциях полимеризации винильных мономеров. Было показано, что перекисные соединения, содержащие группу  $\begin{array}{c} > \text{NCOO} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ , в общем более активны в интервале температур от 0 до 100°, чем соответствующие перекиси с группой  $\begin{array}{c} > \text{NCH}_2\text{OO} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ . Было интересно установить, соблюдается ли указанная закономерность в случае перекисей, где R' — третичный бутильный радикал.

В настоящей работе исследована инициирующая активность следующих перекисей: трет.бутил-N-фенилпероксикарбамата (I), N-трет.бутилпероксиметилбензамида (II) и N,N'-бис-(трет.бутилпероксиметил)мочевины (III) при полимеризации метилметакрилата (ММА), метакриловой кислоты (МАК), стирола и акрилонитрила (АН), а также изучена кинетика распада трет.бутил-N-фенилпероксикарбамата в бензоле.

Полимеризацию MMA проводили в блоке при 18, 30, 40, 50 и 60° с инициатором I и при 60° — с инициаторами II и III. Концентрация перекисных групп была 0,05 мол. % от мономера. Начальная скорость полимеризации ( $v_n$ , % превращения / мин) в присутствии I была при 30° равна 0,40, при 40° — 1,16, при 50° — 2,85 и при 60° — 3,46; в присутствии II при 60° — 0,41 и в присутствии III при 60° — 0,23.

Из приведенных данных следует, что перекись I наиболее активна в указанном диапазоне температур, т. е. перекись с группой  $\begin{array}{c} > \text{NCOO} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$

активнее перекисей с группой  $\begin{array}{c} > \text{NCH}_2\text{OO} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ . Следует отметить, что замена кумильного радикала на трет.бутильный в первом из указанных классов соединений несколько снижает инициирующую активность перекисных соединений, в то время как во втором такую закономерность трудно установить вследствие небольших начальных скоростей полимеризации.

Перекись I может быть с успехом применена для полимеризации ММА при комнатной температуре (рис. 1). Полимеризация в данном случае может происходить и в присутствии кислорода воздуха, но с некоторым индукционным периодом. Молекулярный вес полиметилметакрилата, образующегося в процессе полимеризации при комнатной температуре, представлен на кривой 3 на рис. 1. Зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации инициатора при 50° выражается уравнением:  $v_n = 4,531\sqrt{c} + 0,006$  (в интервале концентраций инициатора от  $0,187 \cdot 10^{-3}$  до  $0,44 \cdot 10^{-3}$  молярных долей).

Общая энергия активации процесса полимеризации с использованием I равна 19,6 ккал/моль.

Полимеризацию МАК проводили в блоке при 30, 40, 50, 60° в присутствии I и при 50° — в присутствии II и III; концентрация инициаторов была равна 0,05 мол. %.

Начальная скорость полимеризации (% превращения/мин) в присутствии инициатора I равна при 30° — 3,45, при 40° — 31,40, при 50° — 73,10; в присутствии II при 50° — 0,89 и в присутствии III при 50° — 2,28.

Из приведенного видно, что отношение между строением перекисных соединений и их инициирующей активностью то же самое, что и в случае полимеризации ММА. Общее увеличение начальной скорости полимеризации зависит от природы мономера. Зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации I выражается при 50° уравнением:

$v_n = 157\sqrt{c} - 1,698$ .

Полимеризацию стирола проводили в блоке и в том же диапазоне температур. Концентрация инициаторов была равна 0,05 мол. %. Получены следующие значения начальной скорости полимеризации (% превращения/мин): с инициатором I при 40° — 0,04, при 50° — 0,07, при 60° — 0,32; с инициатором II при 60° — 0,05 и с инициатором III при 60° — 0,02. Абсолютные значения начальных скоростей полимеризации в данном случае невелики, но закономерная зависимость инициирующей активности перекисей от их строения также полностью соблюдается. Зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации I при

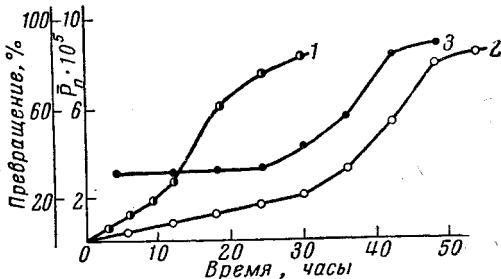


Рис. 1. Зависимость степени превращения метилметакрилата и его молекулярного веса от времени при температуре полимеризации 18°:

1 — инициатор кумил-N-фенилпероксикарбамат; 2 — инициатор трет.бутил-N-фенилпероксикарбамат; 3 — изменение молекулярного веса полиметилметакрилата в процессе полимеризации в присутствии трет.бутил-N-фенилпероксикарбамата. Концентрация инициатора во всех случаях 0,05 мол.% от мономера

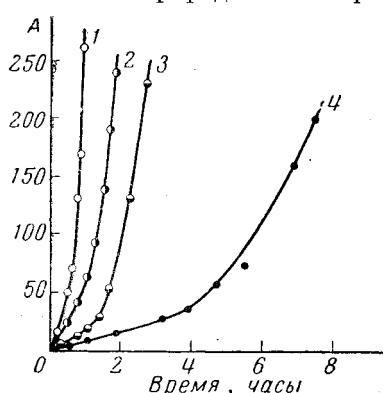


Рис. 2. Кинетические кривые распада трет.бутил-N-фенилпероксикарбамата в бензоле:

1 — 80°; 2 — 75°; 3 — 70°; 4 — 60°.  
A — 2,3 lg  $v_\infty/(v_\infty - v_t)$

50° в этом случае выражается уравнением:

$$v_n = 1,81\sqrt{c} + 2,57.$$

Полимеризацию АН проводили в аналогичных условиях. Концентрация инициаторов составляла 0,05 мол. %. Начальные скорости полимеризации (% превращения/мин) в присутствии I были равны при 40° —

2,50, при  $50^\circ$  — 5,00 и при  $60^\circ$  — 17,50; в присутствии II при  $60^\circ$  — 0,53 и в присутствии III при  $60^\circ$  — 0,32. Указанная выше закономерность соблюдается и в этом случае. Следует указать, что полимеризация АН в блоке в присутствии кислорода воздуха с инициатором I, а также с изученным ранее кумил-N-фенилпероксикарбаматом приводит иногда к взрывной реакции, развивающейся в твердой фазе полимера.

Кинетика распада трет.бутил-N-фенилпероксикарбамата была нами изучена в растворе в бензоле при 60, 70, 75 и  $80^\circ$ . Ранее распад этого соединения был исследован О'Брайеном, Берингером и Месробианом в ксилоле и хлорбензоле [2]. Ими было установлено, что распад протекает по реакции первого порядка. При распаде соединения I в бензоле нами замечено самоускорение процесса. В начале же разложение идет по первому порядку (рис. 2). Аналогичный распад установлен у  $\alpha$ -нафтил-N-фенилпероксикарбамата [2]. Педерсеном [3] также были получены подобные результаты при распаде трет.бутил-N,N'-пентаметиленпероксикарбамата. Вычисленная энергия активации распада I в бензоле равна 30,5 ккал/моль.

### Экспериментальная часть

Перекись I была синтезирована из фенилизоцианата и гидроперекиси третичного бутила [2]. Гидроперекись была получена по методу Майлса — Сурдженора [4]. Перекиси II и III были приготовлены согласно [5]. Все полученные перекисные соединения, использованные в экспериментах, содержали 97—98% перекисных групп. Очистку мономеров и полимеризацию проводили по методу, описанному ранее [1]. Определение молекулярного веса полиметилметакрилата проводили по методу [6]. О кинетике распада I судили по количеству выделившегося  $\text{CO}_2$ , причем раствор I в бензоле был освобожден от кислорода воздуха длительным продуванием азотом.

### Выводы

1. Исследована инициирующая активность трет.бутил-N-фенилпероксикарбамата, N-трет.бутилпероксиметилбензамида и N,N'-бис-(трет.бутилпероксиметил) мочевины при полимеризации метилметакрилата, метакриловой кислоты, стирола и акрилонитрила.

2. Показано, что перекисные соединения, содержащие группу  $\text{NCOO}$  — в общем более активны, чем соответствующие перекиси с группой  $\text{NCH}_2\text{OO}$  — и что эта закономерность не обусловлена природой радикалов, стоящих за перекисным мостиком.

3. Изучена кинетика распада трет.бутил-N-фенилпероксикарбамата в бензоле. Вычислена энергия активации, равная 30,5 ккал/моль.

4. Установлено, что трет.бутил-N-фенилпероксикарбамат является эффективным инициатором полимеризации метилметакрилата, метакриловой кислоты и акрилонитрила при комнатной температуре.

Научно-исследовательский институт  
химии Горьковского государственного  
университета им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
10 VII 1963

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Лапшин, Б. Н. Морыганов, Г. А. Разуваев, А. В. Рябов, М. Л. Хидекель, Высокомолек. соед., 3, 1794, 1961.
2. E. L. O'Brien, F. M. Beringer, R. B. Mesrobian, J. Amer. Chem. Soc., 79, 6238, 1957.
3. C. J. Pedersen, J. Organ. Chem., 23, 252, 1958.
4. N. Milas, D. Surgenor, J. Amer. Chem. Soc., 68, 209, 1946.
5. A. Rieche, E. Schmidt, E. Beuege, Chem. Ber., 92, 1206, 1959.
6. S. H. Maron, J. Appl. Polymer Sci., 5, 282, 1962.

NITROGEN CONTAINING PEROXIDES AS POLYMERIZATION  
INITIATORS OF VINYL MONOMERS. III

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

S u m m a r y

The initiating activity of three nitrogen-containing peroxides in the polymerization of methyl methacrylate, methacrylic acid, styrene and acrylonitrile has been investigated over the temperature range 30–60°. It has been shown that peroxides containing the grouping  $\begin{array}{c} >N-COO- \\ || \\ O \end{array}$  are more active than the corresponding per-

oxides with the grouping  $\begin{array}{c} >NCH_2OO- \end{array}$  and that this relation is not due to the nature of the radicals located behind the peroxide bridge. The decomposition kinetics of tert.butyl-N-phenylperoxycarbamate in benzene have been investigated. It has been established that tert. butyl-N-phenylperoxycarbamate is an efficient polymerization initiator of methyl methacrylate, methacrylic acid and acrylonitrile at room temperature.