

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том VI

1964

№ 9

УДК 66.095.26 + 661.729 + 678.746

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПЕРЕКИСЕЙ АЦИЛОВ

VI. ИНИЦИИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ НЕСИММЕТРИЧНЫХ ДИАЦИЛЬНЫХ  
ПЕРЕКИСЕЙ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В МАССЕ

Ю. А. Ольденкоп, Г. С. Былина

В предыдущих сообщениях был описан новый метод синтеза несимметричных диацильных перекисей и описаны свойства ряда новых несимметричных перекисей аралифатического и алифатического рядов [1]. В настоящей работе сообщаются результаты изучения инициирующей активности полученных ранее и некоторых новых несимметричных перекисей аралифатического ряда при полимеризации стирола в массе.

Эксперимент и обработка результатов

Реактивы. Стирол сушили  $\text{CaCl}_2$ , троекратно перегоняли в вакууме и хранили при температуре сухого льда. Содержание мономера 99,8—99,9%.

Все использованные в работе перекиси получали описанным ранее методом [1]: окислением соответствующих альдегидов в уксусном ангидриде или ангидридах других кислот. Перекись ацетил-*m*-нитробензоила была получена нитрованием перекиси ацетилбензоила по Нефу [2]. Чистоту перекисей определяли йодометрически [3]. Все исследованные перекиси имели чистоту 98—100%.

Методика эксперимента. Полимеризацию проводили в отсутствие кислорода воздуха. Растворенный воздух удаляли из мономера последовательным замораживанием и размораживанием раствора перекиси в мономере в вакууме и последовательным промыванием системы очищенным азотом. Для полного удаления растворенного воздуха операцию замораживания — размораживания повторяли 4—5 раз.

Дилатометры заполняли в вакууме и после наполнения системы очищенным азотом отпайвали. Объем дилатометров ~10 мл, диаметр капилляра ~1 мм. Глубина полимеризации 15%. Глубину полимеризации рассчитывали по уменьшению объема реакционной системы, причем принималось, что при 100% полимеризации стирола объем системы уменьшается на 0,177 первоначального объема [4]. Начальную скорость полимеризации определяли графическим путем и она выражалась в молях на литр в секунду. Скорости полимеризации определены при 60, 70 и 80°. Температуру поддерживали постоянной с точностью  $\pm 0,05^\circ$ . Концентрация перекисей во всех опытах была 0,015 моль/л. Полимеризацию стирола проводили в массе.

Обработка результатов. В работе Купера [5] исследована инициирующая активность ряда диацильных перекисей; для удобства сопоставления полученных нами данных с литературными и ввиду простоты метода обработку полученных данных мы проводили аналогично, по уравнению

$$k_i = k_t (R_p^2 - R_t^2) / 2k_p^2 M^2 C, \quad (1)$$

где  $k_i$  — константа инициирования полимеризации,  $k_t$  — константа обрыва цепи,  $R_p$  — скорость инициированной полимеризации,  $R_t$  — скорость

термической полимеризации,  $k_p$  — константа роста цепи,  $M$  — концентрация мономера,  $C$  — концентрация инициатора. При небольшой глубине превращения (до 15%) можно считать, что концентрации мономера и инициатора остаются постоянными, а скорость термической полимеризации, по сравнению с инициированной, мала и может быть принята равной нулю. Тогда уравнение (1) примет вид

$$k_i = KR_p^2, \quad (2)$$

где  $K = k_t / 2k_p^2 M^2 C$ . Уравнение (2) и было использовано нами для расчета констант инициирования реакции полимеризации. Проводя расчет констант инициирования, Купер использовал значения  $k_t / k_p^2$ , рассчитанные Бамфордом и Дьюаром [6], и получил значение  $K = 440 \text{ моль}^{-2} \cdot \text{сек}^2 \cdot \text{сек}$ . Однако в настоящее время более достоверными данными для  $k_t / k_p^2$  являются данные, полученные Тобольским и Оффенбахом [7]. На основании этих данных Уоллингом [8] было выведено следующее соотношение для  $k_p^2 / k_t$ :

$$k_p^2 / k_t = 1,74 \cdot 10^5 e^{-12740/RT}. \quad (3)$$

Используя уравнение (3), мы рассчитали значения  $k_t / k_p^2$  при 60, 70 и 80° и соответственно получили следующие величины: 1300, 740 и 440 моль  $\cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{сек}$ . Принимая концентрацию стирола 8,36 моль/л при 60°, 8,28 моль/л при 70° и 8,20 моль/л при 80° и концентрацию инициатора 0,015 моль/л, во всех случаях получили значения  $K$  в уравнении (2) при 60, 70 и 80° соответственно 620, 360 и 220 моль $^{-2} \cdot \text{л}^2 \cdot \text{сек}$ . Все значения  $k_i$  рассчитывали с использованием уравнения (2).

### Результаты и обсуждение

В настоящей работе исследована инициирующая активность 21 диацильной перекиси, 19 из которых изучены впервые. Полученные результаты сведены в табл. 1. В таблице представлены скорости полимериза-

Таблица 1

Полимеризация стирола несимметричными диацильными перекисями

Перекиси	$R_p 60 \cdot 10^4$ , моль/л·сек	$R_p 70 \cdot 10^4$ , моль/л·сек	$R_p 80 \cdot 10^4$ , моль/л·сек	$E_i$ , ккал/моль	$k_{i60} \cdot 10^6$ , сек $^{-1}$	$k_{i70} \cdot 10^6$ , сек $^{-1}$	$k_{i80} \cdot 10^6$ , сек $^{-1}$	$E_i$ , ккал/моль
бензоила	0,492	1,28	3,04	21,6	1,50	5,90	20,4	30,6
ацетилбензоила	0,725	1,77	4,08	20,5	3,26	11,3	36,7	28,4
ацетил- <i>ортого</i> -хлорбензоила	1,06	2,71	5,95	20,2	6,90	26,4	78,0	28,3
ацетил- <i>мета</i> -хлорбензоила	0,543	1,34	3,06	20,5	1,83	6,50	20,6	28,4
ацетил- <i>пара</i> -хлорбензоила	0,634	1,47	3,62	20,7	2,50	7,54	28,8	28,7
ацетил- <i>ортого</i> -бромбензоила	1,26	3,10	6,37	19,2	9,84	34,6	89,2	25,8
ацетил- <i>мета</i> -бромбензоила	0,549	1,24	3,45	20,9	1,87	5,52	26,2	31,0
ацетил- <i>пара</i> -бромбензоила	0,666	1,66	3,83	20,7	2,74	9,86	32,2	28,8
ацетил- <i>мета</i> -метилбензоила	0,733	1,92	4,56	21,4	3,33	13,3	45,7	30,6
ацетил- <i>пара</i> -метилбензоила	0,766	1,94	4,90	22,0	3,64	13,5	52,8	30,4
ацетил-2,4,6-триметилбензоила	2,95	7,32	15,1	19,4	54,0	193,0	502,0	26,2
ацетил- <i>ортого</i> -метоксибензоила	1,59	4,01	8,95	20,4	15,7	57,7	177,0	28,4
ацетил- <i>пара</i> -метоксибензоила	0,930	2,41	5,77	21,5	5,36	20,9	73,2	30,4
ацетил- <i>ортого</i> -ацетоксибензоила	0,742	1,91	4,43	21,1	3,41	13,1	43,2	29,7
ацетил- <i>пара</i> -фенилбензоила	0,733	1,89	4,37	21,1	3,33	12,9	42,0	29,7
ацетил- <i>мета</i> -нитробензоила	0,276	0,855	2,16	24,2	0,47	2,63	10,6	36,5
монохлорацетилбензоила	0,802	1,97	4,83	21,2	3,99	14,0	51,4	29,7
пропионилбензоила	0,601	1,47	3,42	20,6	2,24	7,73	25,8	28,7
бутирилбензоила	0,579	1,51	3,35	20,7	2,08	8,14	24,7	28,9
изовалериилбензоила	0,506	1,38	3,15	21,6	1,59	6,86	21,8	30,6
ацетилгексагидробензоила	1,54	3,07	—	18,0	14,6	34,0	—	18,4

ции при 60, 70 и 80°, кажущиеся энергии активации реакции полимеризации  $E_p$ , константы инициирования  $k_i$  при 60, 70 и 80° и кажущиеся энергии активации реакции инициирования  $E_i$ . Для сравнения была изучена инициирующая активность перекиси бензоила (ПБ).

Из полученных данных видно, что все изученные несимметричные перекиси аралифатического ряда обладают большей инициирующей активностью, чем ПБ. Исключение составляет лишь перекись ацетил-мета-нитробензоила. Различные заместители в бензольном кольце оказывают весьма существенное влияние на инициирующую активность перекисей. Наиболее сильное влияние оказывают заместители в *ортого*-положении. В *ортого*-положении как электронодонорные, так и электроноакцепторные

Таблица 2

Сравнение констант инициирования симметричными и несимметричными диацильными перекисями при 70°

Перекиси	$k_i \cdot 10^6$ , сек <sup>-1</sup>	$" k_i \cdot 10^6$ , сек <sup>-1</sup>	$k_i \cdot 10^6$ , сек <sup>-1</sup>	
			вычислено	найдено экспериментально
ацетилбензоила	5,9	16,5	11,2	11,3
ацетил- <i>ортого</i> -хлорбензоила	23,0	16,5	19,7	26,4
ацетил- <i>мета</i> -хлорбензоила	2,9	16,5	11,2	6,5
ацетил- <i>пара</i> -хлорбензоила	4,4	16,5	12,7	7,5
ацетил- <i>ортого</i> -бромбензоила	69,5	16,5	43,0	34,6
ацетил- <i>мета</i> -бромбензоила	3,1	16,5	9,8	5,5
ацетил- <i>пара</i> -бромбензоила	4,2	16,5	10,4	9,9
ацетил- <i>мета</i> -метилбензоила	4,9	16,5	10,7	13,3
ацетил- <i>пара</i> -метилбензоила	8,9	16,5	12,7	13,5
ацетил- <i>ортого</i> -метоксибензоила	113	16,5	64,7	57,7
ацетил- <i>пара</i> -метоксибензоила	15,1	16,5	15,8	20,9
ацетил- <i>пара</i> -фенилбензоила	6,9	16,5	11,7	12,9
ацетил- <i>ортого</i> -ацтокоцибензоила	8,2	16,5	12,4	13,1
ацетил- <i>мета</i> -нитробензоила	0,6	16,5	8,5	2,6
ацетилгексагидробензоила	5,6	16,5	36,2	34,0
бутирилбензоила	5,9	15,6	11,7	8,1

заместители вызывают резкое увеличение инициирующей активности перекисных соединений. При замещении обоих *ортого*-положений инициирующая активность возрастает еще сильнее (перекись ацетил-2,4,6-триметилбензоила).

Замещение в *мета*- и *пара*-положениях оказывает в целом значительно меньшее влияние, чем замещение в *ортого*-положении и, кроме того, в отличие от *ортого*-положения, оказываемое здесь влияние зависит от природы заместителя: электроноакцепторные заместители уменьшают инициирующую активность (причем *мета*-положение оказывается сильнее, чем *пара*-положение), а электронодонорные заместители, наоборот, увеличивают инициирующую активность перекисей. Данные для *мета*- и *пара*-замещенных перекисей ацетилбензоила довольно хорошо укладываются в  $\rho - \sigma$ -график Гамметта (см. рис. 4). Величина  $\rho = -0,88$ .

Сравнивая результаты, полученные нами для несимметричных диацильных перекисей, с результатами, полученными Купером [5] для замещенных диароильных перекисей, следует отметить, что в общем закономерности влияния заместителей в обоих случаях одинаковы. Как в случае диароильных симметричных перекисей, так и в случае замещенных в *мета*- и *пара*-положениях перекисей ацетилбензоила наблюдается подчинение правилу Гамметта. По данным Купера для реакции полимеризации стирола в массе в присутствии диароильных симметричных перекисей и по данным Суэйна, Стокмейера и Кларка [9] для разложения

диароильных перекисей в диоксане в присутствии 0,2 M 3,4-дихлорстирола в качестве ингибитора индуцированного разложения, величина  $\rho = -0,38$ . В нашем случае  $\rho = -0,88$ . Такое расхождение в величине  $\rho$  может быть объяснено различием природы перекисей, участвовавших в реакции; так, у Купера [5], Суэйна, Стокмейера и Кларка [9] перекисная связь подвергалась влиянию двух заместителей, в нашем случае — влиянию одного заместителя. Кроме того, в определении величины  $\rho$  для распада диацильных перекисей имеется некоторая неопределенность; так, Бломкуист и Бьюзели [10] получили значение  $\rho$  для распада диацильных перекисей от  $-0,5$  до  $-1,0$ .

Поведение орто-замещенных перекисей ацетилбензоила при полимеризации стирола в массе дает возможность утверждать, что пространственные факторы имеют большое значение в определении инициирующей активности перекисей. Сравнение инициирующей активности орто- и пара-замещенных перекисей показывает, что в случае хлора и брома величина  $k_i^{\text{ortho}} / k_i^{\text{para}} = 3,5$ , в случае метоксигруппы это соотношение равно 2,8, т. е. размер заместителей мало сказывается на инициирующей активности несимметричных диацильных перекисей. В случае симметричных перекисей это соотношение заметно выше; так, для перекисей 2,2-дихлорбензоила и 4,4-дихлорбензоила оно равно 5,2, для перекисей 2,2-дибромбензоила и 4,4-дибромбензоила оно равно 16,3 [5]. Большой эффект влияния орто-заместителей на инициирующую активность в случае симметричных диацильных перекисей, по-видимому, объясняется наличием двух пространственно затрудненных остатков в молекуле симметричной диацильной перекиси. Полученные данные позволяют также сделать вывод, что размер заместителей в орто-положении не играет первостепенной роли в определении инициирующей активности несимметричных диацильных перекисей. В случае симметричных диацильных перекисей при замещении орто-положения атомами галоидов Купер [5] наблюдал влияние размера заместителей на инициирующую активность перекисей.

Инициирующая активность таких перекисей, как пропионил-, бутирил- и изовалерилбензоила хотя и незначительно, но уменьшается по ряду: перекись ацетилбензоила > пропионилбензоила > бутирилбензоила > изовалерилбензоила. Это согласуется с результатами, полученными для симметричных диацильных перекисей алифатического ряда: с ростом углеродной цепи скорость полимеризации незначительно уменьшается. Наличие хлора в перекиси монохлорапетилбензоила способствует увеличению инициирующей активности перекиси.

Для большинства изученных перекисей при глубине превращения до 15% полимеризация протекает с постоянной скоростью. Исключение составляет перекись апетилгексагидробензоила при 60 и 70° (рис. 2, кривые 3 и 4). При более низких температурах (рис. 2, прямые 1 и 2) полимеризация в присутствии этой перекиси также протекает с постоянной скоростью, хотя на прямой 2 при 40° намечается заметный излом.

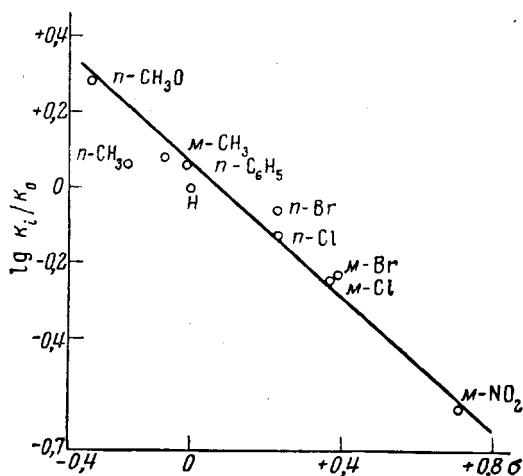


Рис. 1. Зависимость скоростей инициирования полимеризации стирола замещенными перекисями ацетилбензоила от  $\sigma$ -Гамметта замещающих групп

При сопоставлении констант инициирования для несимметричных диацильных перекисей при  $70^\circ$  с константами инициирования для симметричных диацильных перекисей [5], нами было замечено наличие следующего соотношения между константами инициирования несимметричной диацильной перекиси  $\text{RCOOOCOR}'$  аралифатического ряда и константами инициирования соответствующих симметричных перекисей  $\text{RCO-OOCOR}$  и  $\text{R}'\text{COOOCOR}'$ :

$$k_i = (k_i' + k_i'') / 2, \quad (4)$$

где  $k_i$  — константа инициирования несимметричной диацильной перекисью  $\text{RCOOOCOR}'$ ,  $k_i'$  и  $k_i''$  — константы инициирования симметричными перекисями, соответственно диацильной и алифатической.

Для расчета нами были использованы константы инициирования симметричными перекисями из работы [5], но проведен соответствующий пересчет констант инициирования с использованием  $K = 360 \text{ моль}^{-2} \cdot \text{л}^2 \cdot \text{сек}$ . Результаты представлены в табл. 2. Как видно из таблицы, константы инициирования для несимметричных диацильных перекисей являются во всех случаях промежуточными по величине между константами инициирования для соответствующих симметричных диацильных перекисей. В ряде случаев  $k_i$  для несимметричной диацильной перекиси может быть вычислена с достаточной точностью по соответствующим константам симметричных перекисей. Наиболее сильное расхождение между вычисленным и полученным экспериментальным значением константы наблюдается для хлор- и бромзамещенных перекисей ацетилбензоила и ацетил-мета-нитробензоила. Но и в этом случае, несмотря на имеющиеся расхождения, полученные данные позволяют оценить константу инициирования несимметричной перекиси по соответствующим константам симметричных перекисей.

Полученные значения  $k_i$  для различных перекисей представляют определенный интерес, так как они позволяют оценить скорость гомолитического распада перекисей по скоростям полимеризации. При этом следует иметь в виду, что  $k_i$  не тождественно  $k_d$  — константе скорости распада перекиси. Рассчитывая константу инициирования  $k_i$  для ряда диацильных перекисей, Купер отождествляет  $k_i$  с  $k_d$ . Однако это справедливо при  $f = 1$ , где  $f$  — эффективность инициатора. Но так как эффективность диацильных перекисей меньше единицы [11], то практически из скорости полимеризации возможно лишь определение величины  $f \cdot k_d$ , по которой можно оценить  $k_d$  лишь с точностью до коэффициента  $f$ .

На основании скоростей полимеризации при разных температурах были рассчитаны кажущиеся энергии активации реакции полимеризации стирола в массе в присутствии различных несимметричных перекисей. В общем, следует отметить, что в пределах ошибок эксперимента энергия активации реакции полимеризации для всех перекисей составляет  $\sim 20 \text{ ккал/моль}$ , что хорошо согласуется с уравнением  $E = \frac{1}{2}E_i + (E_p - \frac{1}{2}E_t)$ , где  $E$  — энергия активации реакции полимеризации,  $E_i$  — энергия активации реакции инициирования (величина порядка  $30 \text{ ккал/моль}$ ) и  $(E_p - \frac{1}{2}E_t) = 6,5 \text{ ккал/моль}$  [12], где  $E_p$  и  $E_t$  — энергии активации роста и обрыва цепи. Перекись ацетилгексагидробензоила имеет энергию активации реакции полимеризации  $18 \text{ ккал/моль}$  и обладает малой термической устойчивостью. Перекись ацетил-мета-нитробензоила обладает повышенной термической устойчивостью. Энергия

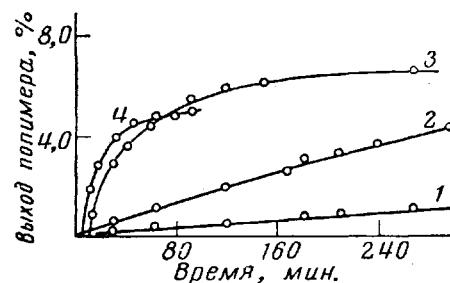


Рис. 2. Полимеризация стирола в присутствии перекиси ацетилгексагидробензоила при различных температурах:  
1 —  $25^\circ$ , 2 —  $40^\circ$ , 3 —  $60^\circ$ , 4 —  $70^\circ$

активации реакции полимеризации в присутствии ПБ (21,6 ккал/моль) хорошо согласуется с литературными данными (21,3 ккал/моль) [12].

Из констант инициирования при различных температурах рассчитаны кажущиеся энергии активации реакции инициирования. Как видно из табл. 1, для большинства перекисей энергия активации реакции инициирования колеблется в пределах 28—30 ккал/моль. Более низкую энергию активации имеют более активные инициаторы. Перекись ацетил-*мета*-нитробензоила имеет высокую энергию активации и является плохим инициатором, по-видимому, не только в силу своей высокой стабильности, но также и ингибирующего влияния группы  $\text{NO}_2$  на процесс полимеризации. Ввиду невысокой точности в определении энергии активации (8—10%), сделать какие-либо достоверные выводы о влиянии заместителей на энергию активации невозможно, так как различия в энергиях активации находятся в пределах ошибок эксперимента. Энергия активации реакции инициирования показывает, что эта величина практически совпадает с энергией активации гомолитического разрыва  $\text{O}-\text{O}$ -связи диацильных перекисей.

### Выводы

1. Изучена инициирующая активность 21 диацильной перекиси при полимеризации стирола в массе. Инициирующая активность 19 из них испытана впервые.

2. Показано, что за исключением перекиси ацетил-*мета*-нитробензоила все изученные перекиси являются более активными инициаторами полимеризации, чем перекись бензоила.

3. Показано, что заместители в бензольном кольце в несимметричных перекисях аралифатического ряда оказывают такое же влияние, как и в случае диароильных перекисей; так, *мета*- и *пара*-замещенные перекиси ацетилбензоила подчиняются правилу Гаммета.

4. Инициирующая активность несимметричных диацильных перекисей является промежуточной между инициирующими активностями симметричных диацильных перекисей. Константа инициирования несимметричной диацильной перекиси может быть в ряде случаев оценена по константам соответствующих симметричных диацильных перекисей.

5. Определены энергии активации реакции полимеризации стирола в массе в присутствии различных перекисей, а также энергии активации реакции инициирования этими перекисными соединениями.

Белорусский государственный  
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
19 X 1963

### ЛИТЕРАТУРА

- Ю. А. Ольдекоп, А. Н. Севченко, И. П. Зятьков, Г. С. Былина, А. П. Ельницкий, Докл. АН СССР, 128, 1201, 1959; Сборник научных работ института физико-органической химии АН БССР, 1960, № 8, 13; Ж. общ. химии, 31, 2904, 1961; Ю. А. Ольдекоп, А. Н. Севченко, И. П. Зятьков, А. П. Ельницкий, Ж. общ. химии, 33, 2771, 1963.
- I. U. Nef, Liebigs Ann. Chem., 298, 284, 1897.
- J. H. Skellon, E. D. Wills, Analyst, 73, 78, 1948.
- N. Nishimura, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 4158, 1961.
- W. Cooper, J. Chem. Soc., 1951, 3106.
- C. H. Bamford, M. J. S. Dewar, Disc. Faraday Soc., 2, 313, 1947.
- A. V. Tobolsky, J. Offenbach, J. Polymer Sci., 16, 311, 1955.
- Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд. ин. лит., 1960.
- C. G. Swain, W. H. Stockmayer, J. T. Clarke, J. Amer. Chem. Soc., 72, 5426, 1950.
- A. T. Bomquist, A. J. Buselli, J. Amer. Chem. Soc., 73, 3883, 1951.
- A. I. Lowell, J. R. Price, J. Polymer Sci., 43, 1, 1960.
- Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, 1959, стр. 106.

## STUDIES IN ACYL PEROXIDES.

### VI. THE INITIATING EFFECT OF UNSYMMETRIC DIACYL PEROXIDES IN THE BULK POLYMERIZATION OF STYRENE

*Yu. A. Oldekop, G. S. Bylina*

#### S u m m a r y

The effect of substituents on the initiating activity of substituted acetylbenzoyl peroxides in the bulk polymerization of styrene has been investigated. It has been shown that the effect of *m*- and *p*-substituents obeys the Hammett equation. Ortho-substituents increase the initiating activity independent of the species. On increasing the hydrocarbon chain of the aliphatic radical of araliphatic peroxides the initiating effect diminishes. The initiation constants for various peroxides have been determined for 60, 70 and 80° C. The activation energies of the polymerization and initiation reactions have been calculated.