

УДК 66.095.26

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНИЦИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СИСТЕМОЙ
«ПЕРЕКИСЬ БЕНЗОИЛА — АЛКИЛПИРИДИНИЙ» В ЩЕЛОЧНЫХ
СРЕДАХ

С. Н. Трубицына, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев

Нами было замечено, что ряд винильных и диеновых мономеров (рис. 1) в присутствии перекиси бензоила (ПБ) и катионоактивного мыла — цетилпиридинийхлорида (ЦПХ) и цетилпиридинобромида (ЦПБ) — в щелочных средах полимеризуется с большой скоростью уже при 10—20°.

В таких условиях, как известно, термический распад перекиси отсутствует, а использование только одних четвертичных аммониевых солей в щелочных средах, как было показано в данной работе специальными опытами, не вызывает полимеризации. Это позволяет предполагать наличие взаимодействия между ПБ и алкилпиридиниями в щелочных средах, которое ведет к образованию свободных радикалов, инициирующих полимеризацию. (На активирующем действие катионоактивных мыл при полимеризации, инициированной гидроперекисями, указывалось в работах Юрженко с сотрудниками [1, 2].)

Настоящая работа посвящена исследованию роли ЦПХ и ЦПБ в актах инициирования полимеризации. С этой целью изучали скорость распада ПБ в бензольных эмульсиях под влиянием алкилпиридиниев при 20—22°. Количество разложившейся перекиси во времени определяли

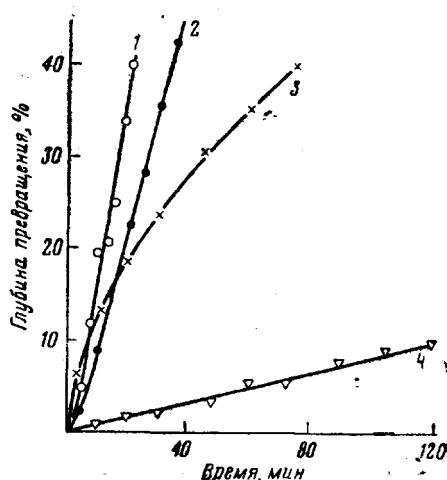


Рис. 1. Полимеризация мономеров в присутствии системы ПБ-ЦПХ:

[ПБ] = 0,745 моль/л; [ЦПХ] = 2%, pH ~ 10,3, T = 20°. 1 — хлоропрен, 2 — метилметакрилат; 3 — стирол; 4 — изопрен

йодометрически. Оказалось, что в кислых и нейтральных средах разложение ПБ отсутствует, и в дальнейшем все определения проводили в щелочной среде при pH ~ 10,2 ± 0,1. Водную фазу готовили на буферном растворе. Соотношение органической и водной фаз составляло 1 : 2. Опыты по полимеризации мономеров проводили в условиях исключения кислорода воздуха по методике, описанной ранее [3].

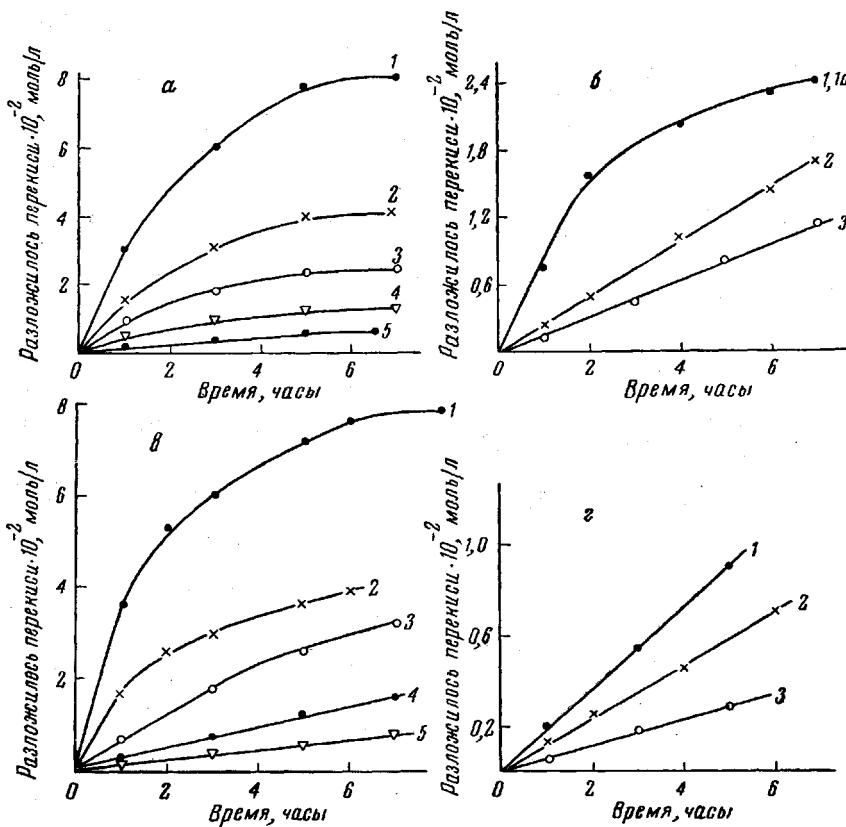


Рис. 2. Взаимодействие ПБ и ЦПХ: а — при изменении концентрации перекиси:
 $[ЦПХ] = 0,25 \text{ моль/л}$, $T = 22^\circ$, $pH \sim 10,3$. [ПБ] (моль/л): 1 — 0,25, 2 — 0,125,
3 — 0,0745, 4 — 0,037, 5 — 0,0187
б — при различных концентрациях ЦПХ:
[ПБ] = 0,0745 моль/л, $T = 22^\circ$, $pH \sim 10,3$. [ЦПХ] (моль/л): 1 — 0,25, 1а — 0,125,
2 — 0,0745, 3 — 0,0595
в — при их эквимолекулярном соотношении:
 $T = 22^\circ$, $pH \sim 10,3$. [ПБ] = [ЦПХ] (моль/л): 1 — 0,25, 2 — 0,125, 3 — 0,112, 4 — 0,0745,
5 — 0,0595
г — при различных температурах:
[ПБ] = [ЦПХ] = 0,0745 моль/л, $pH \sim 10,3$. 1 — 35° , 2 — 22° , 3 — 10°

Результаты опытов и их обсуждение

Изучение распада ПБ под влиянием ЦПХ в щелочной среде проводили в условиях изменения концентрации перекиси или алкилпиридиния, при эквимолекулярном соотношении этих компонентов, а также при различных температурах (рис. 2, а—г). Рассмотрение кривых, представленных на рис. 2, а—в, показывает, что скорость распада ПБ во времени уменьшается и количество разложившейся перекиси во всех случаях не превышает 35% от исходного ее содержания в системе.

На основании данных рис. 2, а—в в логарифмических координатах представлены изменения скорости реакции в зависимости от начальных концентраций ПБ и ЦПХ. Порядок реакции по перекиси оказался равным единице, по ЦПХ — двум; при эквимолекулярном соотношении ПБ и ЦПХ — двум. Высокий порядок реакции по ЦПХ, по-видимому, объясняется тем, что он является не только эмульгатором, но и компонентом инициирующей системы. Это предположение подтверждается также и значением энергии активации распада перекиси в присутствии ЦПХ

($E = 7,1$ ккал/моль, (рис. 2, г)), тогда как для термического распада ПБ $E = 25-30$ ккал/моль.

Известно, что в щелочных средах алкилпиридинии при комнатной температуре дают пиридиниевые основания, переходящие в псевдооснования. В присутствии сильных окислителей псевдооснования превращаются в пиридоны. Как псевдооснования, так и пиридоны обладают аминными свойствами [4]:



Исходя из этой схемы можно предполагать, что в щелочных средах алкилпиридиний будет взаимодействовать с ПБ, способствуя ее распаду при достаточно низких температурах.

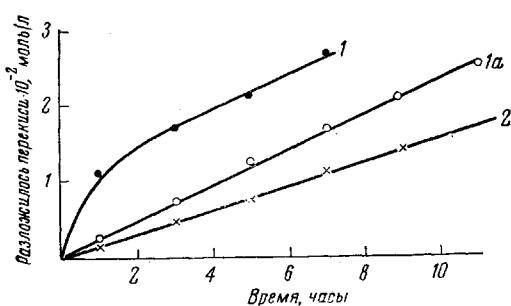


Рис. 3

Рис. 3. Взаимодействие ПБ и алкилпиридиниев в щелочной среде:
 $\text{рН} \sim 10,3$, $T = 22^\circ$. 1 — $[\text{ЦПБ}] = [\text{ПБ}] = 0,0745$ моль/л; 1а — $[\text{ЦПХ}] = [\text{ПБ}] = 0,0745$ моль/л;
2 — $[\text{ЦПБ}] = [\text{ПБ}] = [\text{БЭП}] = 0,0745$ моль/л

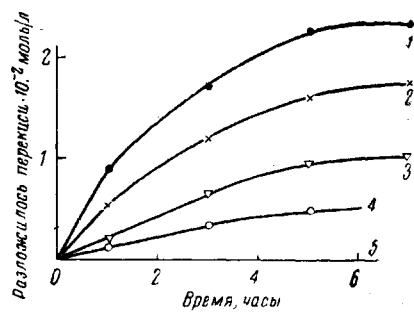


Рис. 4

Рис. 4. Взаимодействие ПБ и ЦПХ в присутствии бензойной кислоты:
 $[\text{ПБ}] = 0,0745$ моль/л, $[\text{ЦПХ}] = 0,125$ моль/л, $T = 22^\circ$, $\text{рН} 10,3$ [БК] (моль/л): 1 — 0, 2 — 0,01,
3 — 0,0308, 4 — 0,045, 5 — 0,0615

Для подтверждения этого были проведены опыты по изучению распада перекиси под влиянием ЦПБ в щелочных средах с добавкой низкомолекулярного алкилпиридиния — бромистого этилпиридиния (БЭП). Можно видеть (рис. 3), что введение БЭП значительно увеличивает скорость распада ПБ, что связано с повышением общей концентрации алкилпиридиния в системе. Это также указывает на то, что распад перекиси под влиянием ЦПБ и ЦПХ определяется не их эмульгирующим действием, а участием в химическом взаимодействии.

Выше отмечалось, что скорость разложения перекиси под действием ЦПХ уменьшается во времени и после разложения 35% наличной перекиси устанавливается независимость скорости ее разложения от времени. Это очень интересный экспериментальный факт, требующий дополнительного рассмотрения. Исходя из того, что псевдооснования и пиридоны, образующиеся из алкилпиридиниев в щелочных средах, обладают аминными свойствами, было сделано предположение, что продуктом взаимодействия алкилпиридиния и перекиси является бензойная кислота, которая и ингибирует распад ПБ. Для доказательства выдвинутого предположения было проведено исследование разложения перекиси под действием ЦПХ в щелочных средах в присутствии различных количеств бензойной кислоты (рис. 4). Из рисунка можно видеть, что скорость распада ПБ уменьшается пропорционально количеству введенной бензойной кислоты (БК). Добавление же в систему БК в количестве, соответствующем 35% начального

содержания перекиси, полностью прекращает распад ПБ. В этих же условиях не наблюдается и полимеризации мономеров. Вычисленный на основании данных рис. 4 порядок по БК равен единице.

Таким образом, предположение о накоплении БК в системе и о ее ингибирующем действии подтверждается экспериментальными данными. Однако механизм ингибирования кислотой в настоящее время не ясен и требует дополнительных исследований.

Следует отметить необычное поведение мономеров в присутствии инициирующей системы ПБ — ЦПХ в щелочной среде (рис. 1). Наблюдающиеся изменения скорости полимеризации в зависимости от природы мономера отличаются от закономерности, обычно наблюдавшейся при радикальной полимеризации. Так, акрилонитрил и метилакрилат, полимеризующиеся по радикальному механизму с достаточно высокой скоростью, в условиях данного исследования не полимеризуются. Для остальных рассмотренных мономеров сохраняется обычный ряд: хлоропрен > метилметакрилат > стирол > изопрен.

Опыты по полимеризации бутадиена в присутствии перекиси и алкилпиридиния в щелочных средах показали, что этот мономер полимеризуется со скоростью, близкой к скорости полимеризации изопрена. При этом уже на ранних стадиях реакции (15—20%) образуется значительное количество нерастворимых форм полигутадиена. Результаты сополимеризации акрилонитрила (АН) с рядом мономеров, представленные в таблице,

Сополимеризация акрилонитрила с винильными и диеновыми мономерами

Пара мономеров	Состав исходной смеси, %	Состав сополимера, %	Пара мономеров	Состав исходной смеси, %	Состав сополимера, %
Метилметакрилат + АН	69,8 30,2	88,6 11,4	Изопрен + АН	49,8 50,2	62,0 38,0
Стирол + АН	70,0 30,0	76,0 24,0	α -Метилстирол + АН	70,2 29,8	72,0 28,0

Примечание. Состав сополимеров определяли по содержанию азота в сополимере.

показывают, что АН в значительном количестве входит в состав сополимера, хотя и наблюдается некоторое понижение содержания его в сополимере по сравнению с исходной смесью. Вероятно, невозможность раздельной полимеризации АН, о чем указывалось выше, связана с затруднениями при инициировании полимеризации этого мономера. При наличии же в системе активного центра, созданного другим мономером, участие АН в актах роста становится возможным.

Выводы

1. Показана возможность полимеризации ряда винильных и диеновых мономеров (метилметакрилат, стирол, хлоропрен, изопрен, бутадиен) в присутствии перекиси бензоила и цетилпиридинийхлорида в щелочных средах при 10—20°. Акрилонитрил и метилакрилат в данных условиях не полимеризуются.

2. Изучена кинетика распада перекиси в бензольных эмульсиях под влиянием акрилпиридиниев в щелочных средах. Определены порядки по компонентам инициирующей системы, а также величина энергии активации распада перекиси бензоила (7,1 ккал/моль).

3. Обнаружено, что бензойная кислота ингибирует скорость распада перекиси и полимеризацию мономеров.

4. Высказано предположение о наличии химического взаимодействия между перекисью бензоила и акрилпиридиниями в щелочных средах.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Юрженко, Н. Я. Иванова, В. Д. Енальев, Докл. АН СССР, 123, 324, 1958.
 2. А. И. Юрженко, В. А. Вильшанский, Докл. АН СССР, 148, 1145, 1963.
 3. М. Ф. Маргаритова, С. Д. Евстратова, Высокомолек. соед., 3, 398, 1961.
 4. Гетеропиклические соединения, т. 1, Изд. иностр. лит., 1953, стр. 330.
-

LOW TEMPERATURE BENZOYL PEROXIDE INDUCED EMULSION POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE

S. N. Trubitsyna, M. F. Margaritova, S. S. Medvedev

Summary

The polymerization kinetics of methyl methacrylate in the presence of benzoyl peroxide and cetylpyridinium chloride in alkaline medium and of benzoyl peroxide and dimethylalanine in neutral media at 20° C have been investigated. The dependence of the polymerization rate on the concentration of initiator, emulsifier and monomer has been elucidated. The activation energies for two initiator systems have been determined. The activation energy (E) for benzoyl peroxide-dimethylalanine initiated bulk polymerization of methyl methacrylate turned out to be equal to E for emulsion polymerization; whereas the pre-exponential factor of the Arrhenius equation in the latter case is two orders of magnitude higher than that for bulk polymerization. A probable explanation of this fact has been presented.
