Том VIII ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1966 № 1

УДК 66.095.26+661.729

НЕНАСЫЩЕННЫЕ ТРЕТИЧНЫЕ БУТИЛОВЫЕ ПЕРЭФИРЫ В КАЧЕСТВЕ ИНИЦИАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Г. А. Носаев, О. Н. Романцова

В работах [1—4] было показано, что среди различных перекисных соединений большой интерес в качестве инициаторов полимеризации представляют третичные бутиловые перэфиры. Такие перекисные соединения являются эффективными инициаторами полимеризации винильных мономеров.

Продолжая исследования этого класса перекисных соединений, мы уделили особое внимание изучению ненасыщенных третичных бутиловых перэфиров.

Как показано в [5] и будет сообщено в следующих наших статьях, указанные перекисные соединения вследствие их способности к полимеризации и сополимеризации с различными винильными соединениями позволяют синтезировать привитые сополимеры с интересными свойствами.

Настоящее сообщение посвящено исследованию ненасыщенных третичных бутиловых перэфиров в качестве инициаторов обычной полимеризации стирола.

Полученные результаты и их обсуждение

Проведенные нами опыты по синтезу третичных бутиловых перэфиров на основе непредельных кислот жирного ряда — акриловой, метакриловой, кротоновой и других — по известному методу получения третичных бутиловых перэфиров [6] показали существенные недостатки этого метода. Основными из них являются: сравнительно высокая для синтеза ненасыщенных перэфиров температура реакции (15°), большая продолжительность ее (более 16 час), а также высокие концентрации в реакционной смеси исходных реагентов. Все это приводит к чрезмерному распаду хлорангидрида и образующегося перэфира.

Третичные бутиловые перэфиры непредельных кислот жирного ряда получаются по указанному методу со сравнительно низким выходом (30-40%) и низкой степенью чистоты (не более 90%) вследствие образования при этом очень трудно удаляемых примесей ненасыщенных кислот и особенно их полимеров. Поэтому нами был разработан новый метод синтеза ненасыщенных третичных бутиловых перэфиров [7], который состоит в следующем.

В стеклянный реактор емкостью 1 *л*, снабженный мешалкой и термометром, загружают 0,4 моля гидроперекиси третичного бутила и при непрерывном перемешивании при 15° постепенно в течение 30 мин. добавляют 0,4 моля едкого кали в виде 50%-ного водного раствора. К полученной соли гидроперекиси добавляют 340 *г* 20%-ного раствора хлористого натрия

или калия, температуру полученной смеси понижают до —15 — —25° и при интенсивном перемешивании постепенно в течение 30 мин. прибавляют 0,4 моля хлорангидрида акриловой, метакриловой или другой ненасыщенной кислоты. Перемешивание реакционной массы при —15° продолжают еще 3 часа.

Образовавшийся перекисный слой отделяют от водного слоя, промывают 5 раз дистиллированной холодной водой (доза 20 *мл*, температура 5°), высушивают над прокаленным сульфатом магния и отфильтровывают от последнего.

Таким образом, реакция проводится при низких температурах от —5 до —25°. Концентрация хлорангидрида, щелочи и гидроперекиси в реакционной смеси, по сравнению с существующими методами значительно уменьшена. И то и другое достигается проведением реакции в концентрированном растворе хлористого натрия или хлористого калия. Кроме того, предварительно синтезируется соль гидроперекиси третичного бутила взаимодействием гидроперекиси с концентрированным водным раствором щелочи.

В табл. 1 приведены результаты синтеза и свойства третичного бутилперакрилата (БПА) и третичного бутилперметакрилата (БПМА).

Таблица 1

Результаты синтеза и свойства ненасыщенных перэфиров

Перэфир	Выход, %	Содержание активного кислорода, %		n_D^{20}	d_4^{20}
		вычислено	найдено		
БПМА	85	10,11	9,91	1,4263	0,9552
БПА	80	11,13	11,05	1,4227	0,9600

Как видно из таблицы, разработанный метод обеспечивает получение перэфиров с высоким выходом и высокой степенью чистоты.

Было замечено, что при стоянии при комнатной температуре ненасыщенные перэфиры медленно полимеризуются, а при нагревании до 40° полимеризация идет с заметной скоростью. С целью оценки активности синтезированных перэфиров изучали распад их на радикалы при трех температурах. Опыты по распаду перэфиров проводили методом, аналогичным описанному в работе [3]. Концентрация перэфира в бензоле составляла 0,05 *моль/л*; полученные результаты приведены в табл. 2 и представлены на рис. 1. Третичный бутилперацетат, третичный бутилперпропионат и перекись бензоила взяты для сравнения.

Таблица 2

Термическое разложение перэфиров в бензоле

Перэфир	90°		100°		110°		$\Delta\varepsilon$, *ккал/моль*
	k, час$^{-1}$	период полураспада, часы	k, час$^{-1}$	период полураспада, часы	k, час$^{-1}$	период полураспада, часы	
БПА	0,0406	17,210	0,0581	11,7500	0,175	3,960	20,61
БПМА	0,0693	10,500	0,2765	2,5600	0,693	0,7590	32,75

Из табл. 2 и рис. 1 видно, что исследованные перэфиры распадаются с заметной скоростью в интервале 70—120°, близкой к скорости распада идентичных им по составу третичного бутилперацетата и третичного бутилперпропионата. Синтезированные ненасыщенные третичные бутиловые перэфиры были испытаны в качестве инициаторов полимеризации стирола.

Инициирующая активность БПА при блочной полимеризации стирола представлена на рис. 2, инициирующая активность БПМА — в [3]. Концентрация инициатора во всех случаях составляла 0,0602 *моль/л* мономера. Из полученных данных следует, что исследуемые перэфиры являются эффективными инициаторами; из них наибольшей инициирующей

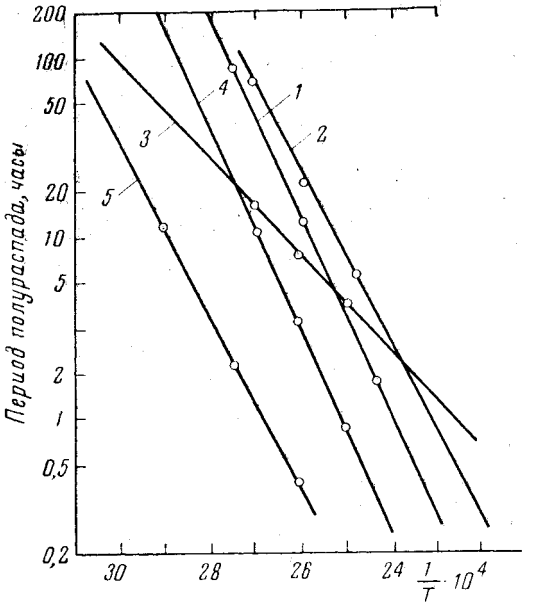

Рис. 1

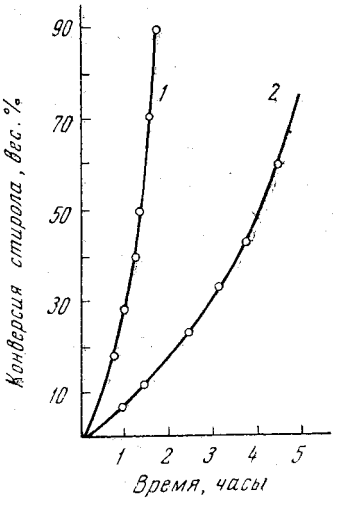

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость периодов полураспада перэфиров от температуры:

1 — третичный бутилперацетат, *2* — третичный бутилперпропинат, *3* — БПА, *4* — БПМА, *5* — перекись бензоила

Рис. 2. Инициирующая активность третичного бутилперакрилата при разных температурах: *1* — при 90°, *2* — при 80°

активностью обладает БПА. Следует отметить, что в зависимости от условий полимеризации в присутствии ненасыщенных перэфиров можно получить как растворимые, так и нерастворимые полимеры.

Способность к образованию трехмерных полимеров в большей степени выражена у БПА. Линейные, растворимые полимеры в присутствии этого перэфира образуются при глубинах превращения до 80% при 70, 80 и 90°; в дальнейшем происходит образование трехмерного полимера. Молекулярный вес растворимого полистирола составляет 150—200 тысяч.

Выводы

1. Разработан эффективный метод синтеза ненасыщеных третичных бутиловых перэфиров.

2. Изучена термическая стойкость и инициирующая активность синтезированных перэфиров.

Научно-исследовательский институт полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию 3 II 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Голубева, Г. А. Носаев и др., Пласт. массы, 1961, № 1, 3.
2. Г. А. Носаев, Р. Н. Степанова, О. П. Самарина, Пласт. массы, 1961, № 7, 8.
3. Г. А. Носаев, Р. Н. Степанова, Пласт. массы, 1963, № 3, 7.

4. Г. А. Носаев, Т. В. Рейзвих, Высокомолек. соед., 6, 2046, 1964.
5. Тайдзо Уно, Кейносуко Есида, Кобунси Кагаку, Chem. High. Polymer, 17, 183, 1960.
6. N. Milas, D. Surgenor, J. Amer. Chem. Soc., 68, 648, 1946.
7. Г. А. Носаев, С. В. Кузьмина, О. Н. Романцова, авт. свид. 169106; Бюлл. изобретений, 6, 24, 1965.

UNSATURATED TERT-BUTYL PERESTERS AS INITIATORS OF VINYL MONOMERS POLYMERIZATION

G. A. Nosaev, O. N. Romantseva

Summary

By acylation of tert-butyl hydroperoxide with chlorides of unsaturated fatty acids tert-butylperacrylate, tert-butylpermethacrylate were synthesized and their physicochemical properties and thermal decomposition were studed. The initiating ability of peresters prepared for styrene polymerization was studied. The peresters were found to be effective initiators of vinyl monomers polymerization.