

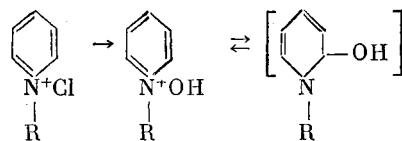
УДК 66.095.26

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ИНИЦИРОВАНИЯ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СИСТЕМОЙ ПЕРЕКИСЬ — ГАЛОГЕНИД
АЛКИЛПИРИДИНИЯ В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ**

***С. Н. Трубицына, М. Ф. Маргаритова,
Н. С. Простаков***

Ранее нами было показано [1], что метилметакрилат (ММА) полимеризуется с достаточно большой скоростью в водных щелочных средах при 10—20° в присутствии перекиси бензоила (ПБ) и эмульгатора цетилпироридинийхлорида (ЦПХ). В этих условиях ЦПХ без перекиси не инициирует полимеризацию; не вызывает ее и одна ПБ, так как при указанных температурах термический распад перекиси не происходит.

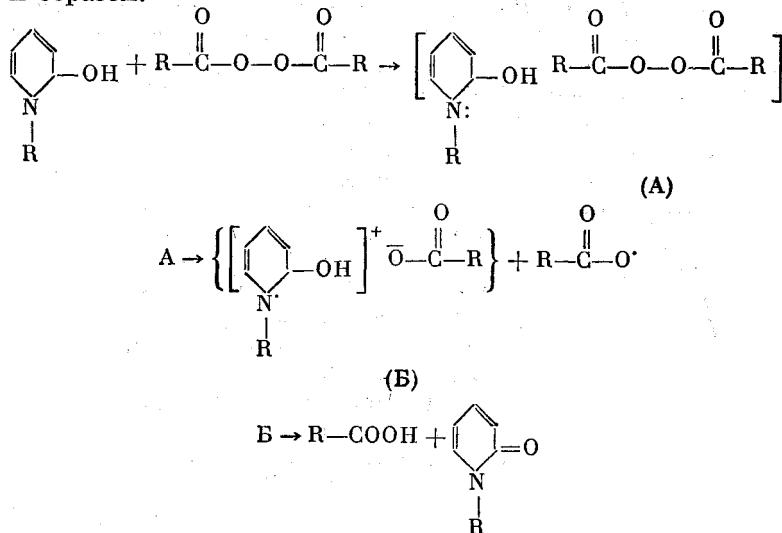
На основании этих экспериментальных наблюдений можно предположить, что инициирование полимеризационного процесса при использовании указанной системы происходит в результате химического взаимодействия перекиси и ЦПХ. Такому взаимодействию способствует щелочная среда, необходимость в которой определяется следующим. Известно, что в щелочных средах галогениды алкилпироридиния превращаются в соответствующие четвертичные основания, которые перегруппировываются в соединения, известные под названием псевдо- или карбинольных оснований [2]:



Образующееся основание отличается по свойствам от четвертичного основания, так как представляет собой третичный амин. Вероятно, взаимодействие перекиси с образовавшимся карбинольным основанием и обуславливает инициирование реакции полимеризации MMA системой ПБ — ЦПХ — щелочь.

В настоящее время имеется значительное число работ, посвященных изучению взаимодействия органических перекисей с третичными аминами и возможности использования таких комбинированных систем для инициирования полимеризации [3—6]. Характер взаимодействия перекиси и амина заключается в образовании промежуточного нестойкого полярного комплексного соединения (перекись — амин), в результате распада которого возникают свободные радикалы, инициирующие процесс полимеризации. Аналогично схеме взаимодействия ПБ и аминов, реакцию между перекисью и карбинольным основанием, по-видимому, можно представить сле-

дующим образом:



Первой стадией взаимодействия ПБ с основанием является образование аддукта А. Внутри этого аддукта происходит переход одного электрона от атома азота к кислородному атому бензоатной группы, в результате чего

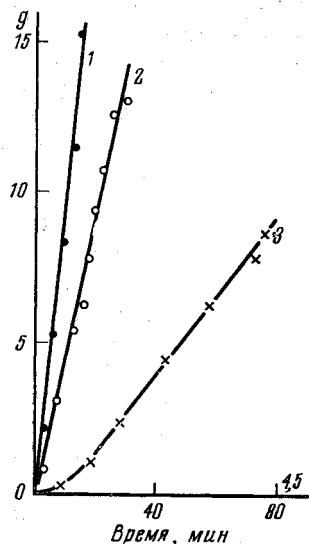


Рис. 1

Рис. 1. Полимеризация ММА в присутствии пищеридиновых соединений:

[ПБ] = [пищеридиновое соединение] = 0,0745 мол/л, 20°, pH ~ 6,8—7,0,
[ЦПХ] = 1%. 1 — 1,2,5-триметил-4-фенилпищеридол-4, 2 — 1,2,5-триметилпищеридол-4, 3 — 1,2,5-триметилпищеридон-4, 4 — 1-окси-2,5-диметилпищеридон-4, 5 — пищеридол. g — выход полимера, г/100 мл водной фазы.

Рис. 2. Полимеризация ММА в присутствии пищеридиновых соединений:

[ПБ] = [пищеридиновое соединение] = 0,0745 мол/л, 20°, pH ~ 6,8—7,0,
[ЦПХ] = 1%. 1 — 2,6-диметилпищеридон-4, 2 — 1,2,6-триметилпищеридон-4, 3 — 2,5-диметил-4-бензилпищеридин. g — см. рис. 1

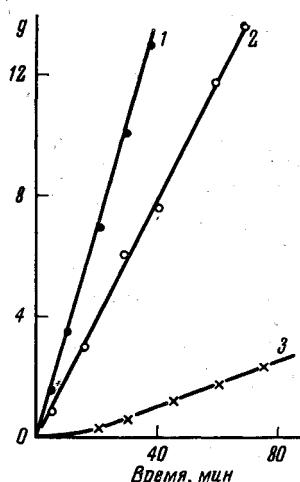


Рис. 2

получается ионный комплекс (аминиевый бензоат) и бензоатный радикал. При распаде ионного комплекса Б образуется бензойная кислота и N-алкилипищеридин-2. Образование последнего в присутствии сильных окислителей вполне вероятно [2].

Для проверки выдвинутого предположения о механизме инициирования системой ПБ — ЦПХ — щелочь в работе исследовалась эмульсионная полимеризация MMA в нейтральных средах в присутствии ПБ и различных пиридиновых и пиперидиновых оснований. Для выяснения роли пиридана в процессе полимеризации наряду с азотсодержащими гетероциклическими основаниями исследовались и некоторые пириданы (пиперидоны): В качестве эмульгатора в реакции полимеризации применяли ЦПХ. Участие его в инициировании исключалось использованием нейтральных сред ($\text{pH} 6,8—7,0$), в которых ЦПХ способен выполнять лишь функции эмульгатора и не может быть компонентой инициирующей системы. Постоянство pH во время реакции обеспечивалось приготовлением раствора эмульгатора на буферных смесях.

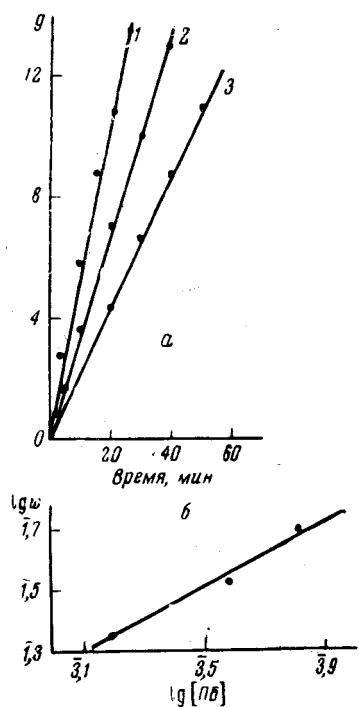


Рис. 3. Полимеризация MMA в присутствии системы ПБ — соединение VI при различных концентрациях перекиси:

$[\text{VI}] = 0,0745 \text{ моль/л.}$ $[\text{ЦПХ}] = 1\%$.
 $\text{pH} = \sim 6,8—7,0$ 20° . a — $[\text{ПБ}]$ (моль/л): 1 — 0,125, 2 — 0,0745, 3 — 0,03, b — определение порядка по ПБ

Для полимеризации использовали дилатометрическую методику [7], исключающую попадание в систему кислорода. Все опыты проводили при 20° и соотношении мономер : раствор эмульгатора, равном 1 : 2 (по объему). ПБ и пиридиновое (пиперидиновое) соединение брали в эквимолекулярных соотношениях (концентрация составляла 0,0745 моль/л). Концентрация эмульгатора была равна 0,0745 моль/л. Молекулярные веса полимеров определяли вискозиметрически в бензоле при 25° . Используемые в полимеризации мономер, эмульгатор и компоненты инициирующей системы подвергали тщательной очистке по известным методикам.

В работе исследовали следующие азотсодержащие гетероциклические соединения: пиперидиновые соединения — 1,2,5- trimetil-4-фенилпиперидол-4 (I), 1,2,5-trimetilпиперидол-4 (II), 1,2,5-trimetilпиперидон-4 (III), 1-окси-2,5-dиметилпиперидон-4 (IV); пиперидин (V), пиридиновые соединения — 2,6-dиметилпиридон-4 (VI), 1,2,6-trimetilпиперидон-4 (VII), 2,5-dиметилпиридин (VIII). Все эти соединения были предоставлены нам кафедрой органической химии Университета Дружбы народов им. П. Лумумбы, за исключением пиридана VI, который получали по известной методике [2] через дегидрацетовую кислоту.

Предварительные опыты показали, что в присутствии пиридана, α -пицнолина, 2,6-лутидина, коллидина, а также пиперидина не происходит разложение ПБ и полимеризации MMA. Результаты этих исследований находятся в соответствии с литературными данными [7, 8]. Введение в подобные соединения окси-группировок (соединения I, II, III, VI, VII) повышает их активность настолько, что они становятся способными в комбинации с перекисью образовывать инициирующую систему, в присутствии которой полимеризация MMA протекает с достаточной скоростью (рис. 1 и 2). Как показывают экспериментальные данные, в инициировании реакции принимают участие не только пиридиновые (пиперидиновые) основания, но и пириданы (соединения III, VII). Все это служит подтверждением того, что инициирование полимеризации системой ПБ — ЦПХ — щелочь протекает через реакцию перекиси с основанием, а образующийся при этом пиридан также способствует активации процесса. Необходимость щелочной

среды связана с тем, что она обеспечивает получение в реакционной смеси третичного амина — карбинольного основания.

Следует отметить, что инициирование полимеризации в присутствии всех использованных в работе азотсодержащих гетероциклов возможно только при применении катионоактивного эмульгатора; в среде анионаактивного мыла полимеризации не наблюдается.

Исследовалась эмульсионная полимеризация ММА в присутствии системы ПБ — соединение VI при различных концентрациях перекиси (рис. 3). Опыты показали, что скорость процесса растет с увеличением содержания в системе ПБ, а порядок реакции по перекиси оказался равным 0,5 (рис. 3, a). Полимеры, полученные в присутствии этой системы, обладают высоким молекулярным весом ($2 \cdot 10^6$), который остается постоянным во всем диапазоне концентраций ПБ, как и для системы ПБ — ЦПХ — щелочь.

Выводы

1. Исследована эмульсионная полимеризация метилметакрилата в присутствии системы перекись бензоила — гетероциклический амин.

2. Показана возможность полимеризации под влиянием перекиси бензоила и азотсодержащих гетероциклических соединений в нейтральных средах.

3. Предложен вероятный механизм инициирования полимеризации системой перекись бензоила — цетилпиридинийхлорид в щелочных средах.

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

Поступила в редакцию
15 IV 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Трубицына, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 7, 1968, 1965.
2. Гетероциклические соединения, т. 1, Изд. иностр. лит., 1953, стр. 330.
3. L. Högner, E. Schwenk, Liebigs Ann. Chem., 566, 69, 1950.
4. L. Högner, J. Junkermann, Liebigs Ann. Chem., 591, 53, 1955.
5. L. Högner, E. Schwenk, Liebigs Ann. Chem., 35, 573, 1951.
6. L. Högner, J. Polymer Sci., 18, 438, 1955.
7. М. Ф. Маргаритова, С. Д. Евстратова, Высокомолек. соед., 3, 398, 1961.
8. G. M. Brauer, R. M. Davenport, W. C. Hansen, Mod. Plast., 34, 153, 1956
9. V. Karbojitzky, Chimie et industrie, 82, 494, 1959.

STUDYING OF THE MECHANISM OF POLYMERIZATION INITIATION WITH THE SYSTEM PEROXIDE — ALKYL PYRIDINIUM HALOGENIDE IN ALKALINE MEDIA

S. N. Trubitsina, M. F. Margaritova, N. S. Prostakov

Summary

Methylmethacrylate (MMA) is polymerized with high rate at 10—20° C in presence of system benzoyl peroxide — cetylpyridinium chloride in aqueous alkaline emulsions (system 1). In order to clarify the mechanism of initiation at these conditions it was studied MMA polymerization in presence of the peroxide and pyridine (piperidine) oxo-compounds in neutral media (system 2). It was shown the identity of initiation mechanisms in the systems 1 and 2 and the possibility of the polymerization only in presence of cation active soap.