

**ИССЛЕДОВАНИЕ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ  
НЕКОТОРЫХ ТРЕТИЧНЫХ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ  
ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА**

***B. A. Пучин, M. B. Похмурская, T. I. Юрженко***

Органические перекиси различных типов широко изучены в реакциях обычной полимеризации [1, 2], при получении привитых и блок-сополимеров [3—6], отверждении [7, 8], бессерной вулканизации [9, 10] и т. д.

Из третичных гидроперекисей широкое применение в промышленности нашла гидроперекись кумола [11]. В связи с этим нам казалось интересным дополнительно изучить инициирующую активность третичных гидроперекисей *пара*-замещенных кумола в сравнении с высокоактивной гидроперекисью 1,1-дифенилэтана и ее пространственным изомером — гидроперекисью 9-метилфлуорена. В соответствии с поставленной задачей в качестве инициаторов были изучены следующие гидроперекиси: кумола (I) с содержанием активного кислорода  $[O_2]$  10,53% (теоретич. 10,52%);

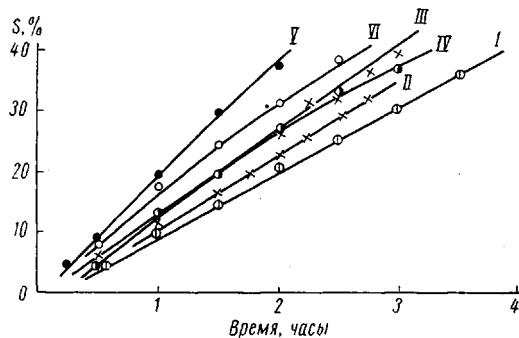


Рис. 1. Скорость полимеризации стирола при 80°  
в присутствии гидроперекисей I, II, III, IV, V, VI,  
концентрация 0,0566 моль/л, S — конверсия

*n*-бромкумола (II),  $[O_2]$  6,92% (теоретич. 6,90%); *n*-хлоркумола (III),  $[O_2]$  8,5% (теоретич. 8,60%); *n*-нитрокумола (IV),  $[O_2]$  8,02% (теоретич. 8,07%); 1,1-дифенилэтана (V),  $[O_2]$  7,48% (теоретич. 7,47%); 9-метилфлуорена (VI),  $[O_2]$  7,56% (теоретич. 7,54%).

Инициирующую активность гидроперекисей оценивали по скорости полимеризации стирола в дилатометрах при начальной концентрации гидроперекисей: 0,00565; 0,0281; 0,0565; 0,0847 моль/л и разных температурах. Результаты при концентрации гидроперекисей 0,0565 моль/л и 80° приведены на рис. 1, из которого видно, что скорость полимеризации стирола (при конверсии 35—40%) для всех гидроперекисей выражается прямыми, что позволило рассчитать константы скорости полимеризации для испытанных концентраций инициаторов и температуры 80°.

Из данных рис. 1 и таблицы видно, что по скорости полимеризации галоидзамещенные гидроперекиси II и III отличаются от гидроперекиси кумола I незначительно и по возрастанию инициирующей активности их можно расположить в ряд: I < II < III. Эти результаты хорошо согласуются со скоростью термического распада, определенной в  $\alpha$ -метилстироле [12], т. е. инициирующая активность их изменяется симбатно скорости распада, которая в свою очередь повышается с увеличением электроотрицательности заместителя: H < Br < Cl.

Однако гидроперекись *n*-нитрокумола (кривая IV) термически распадается [12] в указанном растворителе приблизительно в 4,5 раза быстрее, чем гидроперекись I, но по инициирующей активности (рис. 1) она располагается близко к галоидзамещенным гидроперекисям и не наблюдается симбатности между инициирующей активностью и скоростью термического распада. Такое поведение гидроперекиси IV, очевидно, связано с перехватом первичных и макрорадикалов нитрогруппой [13], что отражается на понижении общей скорости полимеризации и молекулярном весе полимеров.

Наряду с этим, данные рис. 1 показывают, что гидроперекиси V и VI (кривые V и VI) по инициирующей активности превосходят гидроперекись I и ее *p*-замещенные производные.

Высокая инициирующая активность гидроперекиси V при различных видах полимеризации отмечалась ранее [1, 14]. Однако интересно, что изомерная ей гидроперекись VI проявляет меньшую инициирующую активность и тоже вопреки симбатности скорости термического распада. Данные гидроперекиси отличаются только стерическими особенностями: у гидроперекиси V фенильные радикалы, расположенные у третичного С-атома, имеют свободное вращение, а у гидроперекиси VI они связаны между собой и находятся в одной плоскости. Отсюда следует, что стерические особенности гидроперекиси VI не благоприятствуют ее инициирующему действию. Автоокисление 9-метилфлуорена до гидроперекиси тоже тормозится при накоплении всего 12–15% гидроперекиси. Следовательно, при термическом распаде гидроперекиси VI образуются продукты, способные замедлять как реакцию полимеризации, так и процесс автоокисления.

**Средние значения констант полимеризации  $k_p$  и средних молекулярных весов полистирола при разных температурах и концентрациях гидроперекисей**

Гидроперекись	Температура, °C	Константы полимеризации				Средние молекулярные веса			
		концентрация гидроперекиси, моль/л				концентрация гидроперекиси, моль/л			
		0,00565	0,0281	0,0565	0,0847	0,00565	0,0281	0,0565	0,0847
I	70	1,848	1,624	1,611	2,234	434900	153700	119800	86800
	80	4,839	3,582	3,865	—	408300	—	95500	83900
	90	8,289	8,273	8,189	8,120	—	124800	91900	74600
II	70	2,517	2,207	2,280	2,386	327600	115000	65000	48600
	80	5,023	5,272	4,628	5,102	293100	104300	59800	40500
	90	10,772	10,512	10,023	11,024	217400	95000	45100	36000
IV	70	2,759	2,015	2,168	2,309	311500	104700	52400	46900
	80	6,898	6,338	5,424	4,958	255300	78500	46000	28500
	90	16,07	14,75	16,65	15,30	193200	63700	37900	21600
V	80	—	—	—	—	193200	95500	43200	—
VI	80	—	—	—	—	—	86800	54700	—

Из полученных результатов следует также, что при замене в гидроперекиси I водорода в *p*-положении на галоиды перекисная связь — О: :О — несколько ослабевает, а это благоприятствует повышению инициирующей активности гидроперекисей.

Возрастание инициирующей активности наблюдается при введении в гидроперекись I у третичного С-атома дополнительно второго фенильного радикала. Однако имеются случаи, когда инициирующая активность понижается под влиянием функциональных групп (например  $\text{NO}_2$ ) или стерических особенностей.

На рис. 2 представлена графическая зависимость  $\lg k_p$  от обратной величины абсолютной температуры. Из этого рисунка видно, что  $\lg k_p$  от  $1/T$  удовлетворительно подчиняется уравнению Аррениуса. Рассчитанные из температурной зависимости кажущиеся энергии активации реакции

инициирования для изученных гидроперекисей находятся в пределах 18—24 ккал/моль и в соответствии с энергиями активации их термического распада [12, 15].

Исследуемые гидроперекиси характеризовались и по влиянию их на коэффициент полимеризации, т. е. по молекулярному весу образующихся полимеров. Для этого полученные полимеры очищали осаждением из бензольного раствора метанолом и высушивали в вакууме до постоянного веса. Характеристические вязкости определяли в вискозиметре типа Убелло-де (толуол, 25°). Средние молекулярные веса полимеров приведены в таблице, из которой видно, что молекулярный вес полистирола при применении всех гидроперекисей уменьшается с повышением концентрации инициатора и температуры, что связано с усилением реакции обрыва растущих полимерных цепей. Кроме того, данные показывают, что молекулярный вес полимера зависит также и от природы перекисного инициатора. Так, в присутствии гидроперекиси I молекулярный вес образующегося полистирола выше, чем в присутствии ее *пара*-замещенных производных гидроперекисей II и IV. Более низкие молекулярные веса образуются в присутствии гидроперекиси IV, что, видимо, связано с присоединением макrorадикала к атому кислорода нитрогруппы (ингибиование), как это отмечается в работе [16] при полимеризации в присутствии ароматических нитросоединений. Гидроперекиси V и VI — более активные инициаторы, чем гидроперекись I и ее *пара*-замещенные производные, и образуют молекулярный вес полистирола непосредственно связан со скоростью полимеризации.

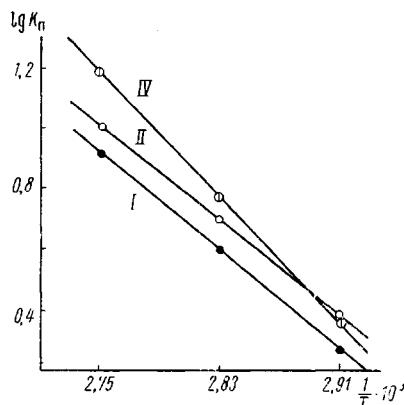


Рис. 2. Зависимость  $\lg k_p$  от  $1/T$  при полимеризации стирола в присутствии гидроперекисей I, II, IV

полимеры более низкого молекулярного веса полистирола непосредственно связан со скоростью полимеризации.

### Выводы

1. Изучена инициирующая активность при полимеризации стирола следующих гидроперекисей: кумола, *n*-бром-, *n*-хлор-, *n*-нитрокумола в сопоставлении с гидроперекисями 1,1-дифенилэтана и 9-метилфлуорена.

2. Исследуемые гидроперекиси по инициирующей активности различаются и их можно расположить в ряд: I < II < IV < III < VI < V.

3. Гидроперекись кумола и ее *пара*-галоидо- и нитрозамещенные производные по инициирующей активности различаются между собой незначительно.

Львовский политехнический институт

Поступила в редакцию  
3 X 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Юрженко, В. А. Пучин, К. С. Григорьева, Докл. АН СССР, 75, 547, 1950.
2. А. И. Юрженко, С. С. Иванчев, В. И. Голибей, Докл. АН СССР, 140, 1348, 1961.
3. В. В. Коршак, Прогресс полимерной химии, изд-во «Наука», 1965.
4. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Т. И. Петрикеева, В. А. Карагин, Высоко-молек. соед., 3, 292, 1961.
5. Р. Цереза, Блок- и привитые сополимеры, изд-во «Мир», 1964.
6. Т. И. Юрженко, В. А. Пучин, С. А. Воронов, Докл. АН СССР, 164, 1335, 1965.
7. J. W. Cywinski, Appl. Plast., 4, 59, 1961.
8. M. E. Mark, Plastic Technol., 10, 44, 1964.
9. C. H. Luffler, Rubber World, 133, 511, 1955.
10. Б. А. Дэгадкин, И. Н. Павлов, А. Г. Шварц, Колloidн. ж., 26, 431, 1964.

11. Б. Д. Кружалов, Б. И. Голованенко, Совместное получение фенола и ацетона, Госнаучтехиздат хим. лит., 1963.
12. М. А. Дикий, Т. И. Юрженко, Ж. общ. химии, 33, 1360, 1963.
13. Х. С. Багдасарьян. Теория радикальной полимеризации, Изд-во АН СССР, 1959.
14. Т. И. Юрженко, В. А. Пучин, К. С. Григорьева, Докл. АН СССР, 92, 97, 1953.
15. М. А. Дикий, Т. И. Юрженко, Докл. АН УССР, 3, 390, 1962.
16. R. Vartlett, G. Hammond, J. Polymer Sci., 6, 617, 1951.

УДК 66.095.26:678.744

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПЕРЕКИСНЫХ МОНОМЕРОВ В МАССЕ

*В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, С. А. Воронов,  
М. С. Британ*

В последние годы большое развитие получила привитая и блок-полимеризация при введении в исходные полимеры активных перекисных групп окислением [1—4], озонированием [5—8] и химическими реакциями [9—12].

В связи с синтезом нового типа перекисных мономеров [13, 14] в настоящей работе поставлена задача — изучить их полимеризацию в массе.

Были изучены перакрилаты третичного бутила (I), третичного амила —  $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$  (II), диметилэтинилметила —  $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CH}$  (III), *n*-нитрооксида —  $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$  (IV), перметакрилат третичного бутила (V) и сложные эфиры диалкилперекисей — 2-акрилатэтилтрет.бутилперекись  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  (VI) и 2-метакрилатэтилтрет.бутилперекись  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  (VII).

Полимеризацию изучали в дилатометрах объемом 2—3 мл, а полученные полимеры переосаждали (растворитель — ацетон, осадитель — *n*-гексан) и высушивали в вакууме (1—2 мм) при 25—30°. Молекулярный вес определяли вискозиметрически [15]. Содержание активного кислорода в исходных мономерах и полимерах контролировали йодометрически [16].

Результаты исследований приведены в таблице.

Результаты исследования и их обсуждение. Особенностью перекисных мономеров является то, что они склонны к самоинициированной полимеризации. С другой стороны, благодаря наличию в молекулах одновременно двойной и перекисной связей полимеризация перекисных мономеров в массе характеризуется резко выраженным самоиндуцированием [17], когда распадом перекисных связей инициируется полимеризация, а свободными радикалами индуцируется разложение перекисей. Эта особенность и выражена данными таблицы с глубине полимеризации. Как видно, только при 0° I и II полимеризуются на 92,3—88,3%, а с повышением температуры (до 40—60°) глубина полимеризации понижается, и после достижения определенного значения наблюдается разложение смеси с выделением газообразных продуктов (преимущественно  $\text{CO}_2$ ). Существенное влияние на процесс разложения реакционной смеси имеет возрастание вязкости среды, что способствует повышению концентрации свободных радикалов; последнее влияет как на полимеризацию, так и на распад перекисных мономеров и полимеров.

Поведение перекисных мономеров в процессе полимеризации зависит от их природы, а также от их термической устойчивости [17].

Из данных, приведенных в таблице, видно, что с устойчивым IV с повышением температуры от 0 до 50° глубина полимеризации возрастает. V при 40° удается заполимеризовать только на 5,5% вследствие малой