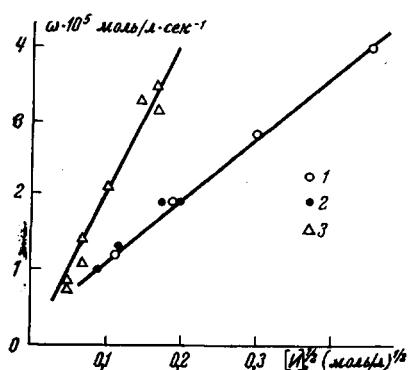


ОБ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ ГИДРОПЕРЕКИСИИ ПОЛИФЕНИЛЕНЭТИЛА

A. E. Чучин, Г. С. Колесников

Как известно, скорость цепной радикальной полимеризации выражается уравнением: $w = k_i[\text{И}]^{1/2} \cdot [\text{M}]$, где k_i — константа скорости реакции, $[\text{И}]$ — концентрация инициатора; $[\text{M}]$ — концентрация мономера. Скорость полимеризации пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора. Эта зависимость подтверждена многими экспериментальными данными [1], и в координатах w — $[\text{M}]$ или w — $[\text{И}]^{1/2}$



Сравнение инициирующей активности ГПФЭ с активностью гидроперекиси изопропилированного полистирола и гидроперекиси кумола [4] при блочной полимеризации стирола при 60°:

1 — инициирование гидроперекисью кумола (из работы [3]); 2 — инициирование гидроперекисью изопропилированного полистирола из работы [2]; 3 — инициирование ГПФЭ

влили растворы различной концентрации ГПФЭ в свежеперегнанном стироле. 10 мл каждого раствора переносили в стеклянные ампулы. Наполненные ампулы обезгаживали многократным размораживанием — замораживанием жидким азотом в вакууме и запаивали. Полимеризацию вели при $60 \pm 0,1^\circ$. Ампулы нагревали в течение времени, необходимого для того, чтобы превращение не превышало 14%. Степень превращения была вычислена из общего количества полимера, полученного выливанием содержимого каждой ампулы в метanol; вводили поправку на количество полимерной гидроперекиси, первоначально добавленной в систему. Концентрация полимерного инициатора была взята как количество молей гидроперекисных групп в полимере на литр раствора.

Из рисунка видно, что скорости полимеризации, инициируемой ГПФЭ, больше, чем скорости полимеризации в присутствии гидроперекиси изопропилированного полистирола и гидроперекиси кумола при одинаковых концентрациях инициаторов. Это может быть обусловлено, например, тем, что вторичные гидроперекиси, каковой является ГПФЭ, менее устойчивы при нагревании, чем третичные [5] (гидроперекиси кумола и изопропилированного полистирола).

Графики представляют собой прямые линии. Мец и Месробян [2] показали, что стирол полимеризуется уже при 60° при использовании в качестве инициатора гидроперекиси изопропилированного полистирола. Инициирующая активность полимерной гидроперекиси сравнивалась авторами с инициирующей активностью гидроперекиси кумола из работы [3]. Было показано (см. рисунок), что инициирующая активность гидроперекиси изопропилированного полистирола совпадает с активностью гидроперекиси кумола при полимеризации стирола и метилметакрилата. Для сравнительной оценки инициирующей активности гидроперекиси полифениленэтила (ГПФЭ) [4] мы изучили зависимость скорости полимеризации стирола от концентрации ГПФЭ (мол. вес. 6000; 8,8 гидроперекисных групп на 100 элементарных звеньев цепи) в условиях, описанных авторами работы [2]. Готовили растворы различной концентрации ГПФЭ в свежеперегнанном стироле. 10 мл каждого раствора переносили в стеклянные ампулы. Наполненные ампулы обезгаживали многократным размораживанием — замораживанием жидким азотом в вакууме и запаивали. Полимеризацию вели при $60 \pm 0,1^\circ$. Ампулы нагревали в течение времени, необходимого для того, чтобы превращение не превышало 14%. Степень превращения была вычислена из общего количества полимера, полученного выливанием содержимого каждой ампулы в метanol; вводили поправку на количество полимерной гидроперекиси, первоначально добавленной в систему. Концентрация полимерного инициатора была взята как количество молей гидроперекисных групп в полимере на литр раствора.

Из рисунка видно, что скорости полимеризации, инициируемой ГПФЭ, больше, чем скорости полимеризации в присутствии гидроперекиси изопропилированного полистирола и гидроперекиси кумола при одинаковых концентрациях инициаторов. Это может быть обусловлено, например, тем, что вторичные гидроперекиси, каковой является ГПФЭ, менее устойчивы при нагревании, чем третичные [5] (гидроперекиси кумола и изопропилированного полистирола).

Выводы

1. Изучена инициирующая активность гидроперекиси полифениленэтила в сравнении с инициирующей активностью гидроперекиси изопропилированного полистирола и гидроперекиси кумола.

2. Показано, что гидроперекись полифениленэтила обладает большей инициирующей активностью, чем гидроперекиси кумола и изопропилированного полистирола.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
4 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

- Цурута Тэйдзи, Реакция получения синтетических полимеров, Госхимиздат, 1963.
- D. J. Metz, R. B. Mesrobian, J. Polymer Sci., 16, 345, 1955.
- B. BaySal, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., 8, 529, 1952.
- Г. С. Колесников, А. Е. Чучин, Б. И. Боеv, Высокомолек. соед., 8, 327, 1085, 1966.
- С. Л. Сосин, А. М. Сладков, Успехи химии, 23, 377, 1954.

УДК 678.742:678.01:54:661.729

КИНЕТИКА РАСПАДА ГИДРОПЕРЕКИСИ ПОЛИФЕНИЛЕНЭТИЛА В ПРИСУТСТВИИ ИНГИБИТОРА

А. Е. Чучин, Г. С. Колесников, А. Я. Вайнер

При термическом разложении полимерных гидроперекисей в растворе [1, 2] наблюдается индуцированный распад, что проявляется в отклонении от первого порядка реакции и в заниженных значениях энергии активации по сравнению с энергией связи RO—OH, равной ~35 ккал/моль.

При изучении кинетики распада алкилгидроперекисей в растворах, некоторые авторы использовали N-фенил- α -нафтиламин в качестве ингибитора [3, 4]. Присутствие ингибиторов в растворах гидроперекисей позволяет подавить побочные реакции их распада, индуцированного радиальными продуктами реакции.

Нами была проведена сравнительная оценка ингибирующей активности различных ингибиторов применительно к гидроперекиси полифениленэтила (ГПФЭ). Для этого был приготовлен 7,2 вес.% раствор ГПФЭ (мол. вес. ~4000; 9 гидроперекисных групп на каждые 100 основных звеньев) в стироле. Раствор помещали в стеклянные ампулы, по 5 мл в каждую, и добавляли соответствующее количество ингибитора, из расчета 2 моля ингибитора на 1 моль гидроперекиси (1 моль гидроперекиси соответствует 2300 г ГПФЭ). Ампулы продували азотом и запаивали. Запаянные ампулы терmostатировали при $60 \pm 0,25^\circ$ в течение 7 час., после чего охлаждали и содержимое выливали по каплям в 50 мл этанола. Полимер промывали этанолом и сушили в вакууме при 60° до постоянного веса. В отсутствие ГПФЭ при этой температуре не наблюдалось заметного образования полистирола за 7 час. (проба осаждением в этаноле). В таблице представлены данные сравнительной оценки ингибирующей активности различных ингибиторов. Количество полистирола, полученное при полимеризации стирола, инициированной ГПФЭ в отсутствие ингибитора, принято за 100%.

Кинетика распада ГПФЭ в хлорбензоле изучалась нами в присутствии N-фенил- α -нафтиламина в качестве ингибитора. На рис. 1 представлена зависимость количества распавшейся гидроперекиси от продолжительности реакции при различных температурах. Распад гидроперекиси отвечает реакции первого порядка (рис. 2), в то время как в отсутствие