

УДК 66.095.26:678.746

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ  
ПЕРПРОПИОНАТОВ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В МАССЕ

Л. М. Анарович, Т. И. Юрженко

В последнее время перекисные эфиры привлекают внимание исследователей при изучении их в качестве инициаторов полимеризации. В более ранних работах [1, 2] и в ряде патентов [3—5] рекомендуются в качестве инициаторов полимеризации винильных мономеров различные перэфиры, причем эти перэфиры применялись в смеси с другими перекисными соединениями, такими, как перекись бензоила или гидроперекись третичного бутила. Иницирующая активность самих перэфиров изучалась в работах [6, 7] в связи с их термической устойчивостью, и было показано, что третичные бутиловые перэфиры алифатических и ароматических кислот при суспензионной полимеризации стирола и метилметакрилата обладают хорошими иницирующими свойствами. В другой работе [8] исследовались перэфиры некоторых алифатических и фенилкарбонновых кислот.

Данных о применении перэфиров гидроперекиси кумола в литературе не имеется. Между тем такие исследования вызывают интерес в связи со склонностью перэфиров такого типа к перегруппировке в перекисные соединения. Поэтому в настоящей работе нами изучена иницирующая активность перэфиров пропионовой кислоты и гидроперекиси изопропилбензола и ее *para*-замещенных производных в связи с их термической устойчивостью.

Исходные вещества. Исследовались следующие перэфиры: кумилперпропионат (I), *n*-хлоркумилперпропионат (II), *n*-бром-(III), *n*-йод-(IV) и *n*-нитрокумилперпропионат (V). Для сравнения исследовались также третичный бутилперпропионат (VI) и перекись бензоила (VII). Синтез и характеристика перэфиров описаны в работе [9]. Стирол очищали от гидрохинона и дважды перегоняли в токе азота:  $n_D^{20}$  1,5469;  $d_4^{20}$  0,9060.

Термический распад упомянутых перэфирных инициаторов был изучен в работе [10], где дана методика проведения исследования.

Данные о скорости термического разложения перпропионатов в сравнении с перекисью бензоила представлены в табл. 1.

Из таблицы видно, что по сравнению с перекисью бензоила, кумилперэфиры пропионовой кислоты являются более устойчивыми соединениями в испытанных растворителях — бензоле и  $\alpha$ -метилстироле, однако они менее устойчивы по сравнению с третичным бутилперпропионатом. По устойчивости исследованные кумильные перпропионаты существенно не различаются, за исключением кумилперпропионата, который распадается быстрее в  $\alpha$ -метилстироле. Это объясняется тем, что кумилперпропионат, подобно другим кумилперэфирам [11], наряду с гомолитическим распадом, претерпевает и гетеролитическую перегруппировку.

Иницирующая активность вышеуказанных эфиров изучена на примере полимеризации стирола при 70, 80 и 90°. Начальные концентрации перэфиров составляли 0,0283; 0,0566 и 0,0849 моль/л, что отвечает 0,05; 0,1 и 0,15% активного кислорода.

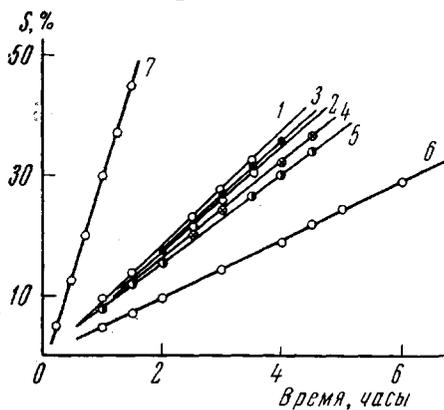


Рис. 1

Рис. 1. Скорость полимеризации стирола при 80° и концентрации 0,0566 моль/л в присутствии:

1 — I, 2 — II, 3 — III, 4 — IV, 5 — V, 6 — VI, 7 — VII, S — конверсия

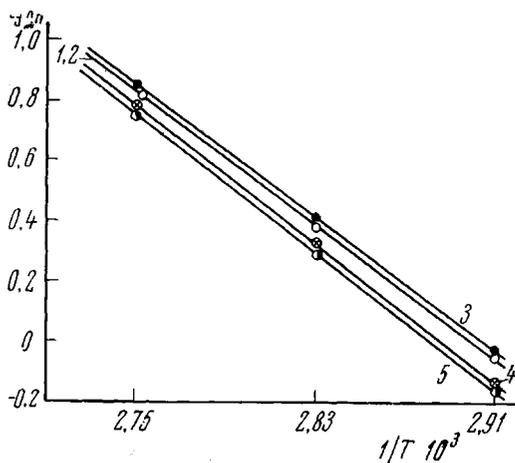


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость константы полимеризации от температуры в присутствии:

1 — I, 2 — II, 3 — III, 4 — IV, 5 — V

Иницирующую активность оценивали по скорости полимеризации стирола, которую определяли dilatометрическим методом. Изучалось также и влияние перэфиров на молекулярный вес полистирола, который оп-

Таблица 1

Константы скорости и энергии активации (ккал/моль) распада кумилперпропионатом

Растворитель	Температура, °C	k, час <sup>-1</sup>						
		I	II	III	IV	V	VI	VII
Бензол	70	0,0094	0,00526	0,00533	0,00495	0,00493	—	0,0502
	80	0,0222	0,0205	0,02070	0,02080	0,01920	0,00551	—
	90	0,0685	0,0645	0,06530	0,06450	0,06430	0,02180	—
	E	24,3	30,9	31,0	31,8	31,9	—	—
α-Метилстирол	70	0,0228	0,0054	0,0072	0,00556	0,00488	0,00109	0,1095
	80	0,0616	0,0164	0,0178	0,0179	0,0147	—	—
	90	0,1782	0,0532	0,0559	0,0586	0,0515	0,0175	—
	E	25,5	28,4	29,0	30,0	29,8	—	—

ределяли вискозиметрическим методом [12]. Результаты полимеризации представлены на рис. 1 (80°; c = 0,0566 моль/л).

Как видно из рис. 1, кумилперпропионаты являются более активными инициаторами, чем третичный бутилперпропионат, но менее активными, чем перекись бензоила. При сопоставлении с данными о скорости распада видно, что иницирующие активности указанных соединений изменяются симбатно скорости их термического распада. Однако у кумилперпропионата и его пара-замещенных производных такого соответствия не наблю-

дается. Так, скорость распада кумилперпропионата в  $\alpha$ -метилстироле (как в модельном винильном мономере) в три с лишним раза превосходит скорость распада его *пара*-замещенных производных, а полимеризация

Таблица 2  
Константы скорости и энергии активации ( $\text{ккал/моль}$ ), полимеризации стирола в присутствии кумилперпропионатов

Инициаторы	Температура, $^{\circ}\text{C}$	$k \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$			Инициаторы	Температура, $^{\circ}\text{C}$	$k \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$		
		концентрация инициатора, $\text{моль/л}$					концентрация инициатора, $\text{моль/л}$		
		$c_1=0,0283$	$c_2=0,0566$	$c_3=0,0849$			$c_1=0,0283$	$c_2=0,0566$	$c_3=0,0849$
I	70	0,556	0,910	1,075	IV	70	0,510	0,739	1,000
	80	1,670	2,440	2,722		80	1,500	2,013	2,730
	90	4,270	6,920	8,260		90	4,140	6,110	7,260
	$E$	25,3	25,3	25,0		$E$	26,0	26,05	24,6
II	70	0,576	0,898	1,090	V	70	0,522	0,704	0,742
	80	1,620	2,554	2,940		80	1,440	1,950	2,230
	90	—	—	—		90	4,500	2,800	6,550
	$E$	25,6	25,9	24,6		$E$	26,6	26,3	27,0
III	70	0,654	0,939	1,200	VI	70	0,310	0,476	0,569
	80	1,716	2,540	3,100		80	0,870	1,220	1,440
	90	4,800	7,120	9,180		90	2,650	4,270	5,340
	$E$	24,8	25,1	25,2	VII	70	2,05	3,24	4,46
						80	4,705	9,07	—
						90	—	—	—

стирола в его присутствии протекает с такой же скоростью, как и в присутствии *пара*-замещенных производных кумилперпропионата (табл. 2). Из этого можно сделать заключение, что для иницирования имеет значение только гомолитическое разложение кумилперпропионата, а продукты гетеролитического распада не принимают участия в реакции иницирования. У кумилзамещенных перпропионатов гетеролитическое разложение слабее.

На рис. 2 представлена графическая зависимость  $\lg k_n$  от обратной величины абсолютной температуры. Из рисунка видно, что эта зависи-

Таблица 3  
Средний молекулярный вес полистирола при разных концентрациях перпропионатов и различной температуры

Пероферы	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Концентрация пероферов, $\text{моль/л}$			Пероферы	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Концентрация пероферов, $\text{моль/л}$		
		0,0283	0,0566	0,0849			0,0283	0,0566	0,0849
I	70	268 100	174 100	138 000	V	70	143 800	98 860	72300
	80	149 000	120 006	96 500		80	130 100	74 100	49990
	90	128 700	91 460	65 780		90	93 700	51 500	38060
II	70	260 700	174 400	160 300	VI	70	431 400	302 400	269900
	80	206 500	133 800	110 100		80	289 500	223 200	187400
	90	—	—	—		90	172 100	141 300	124000
III	70	213 600	171 600	138 000	VII	70	99 080	66 280	49770
	80	168 500	141 900	115 200		80	60 090	28 870	14340
	90	110 400	82 860	62 100		90	—	—	—
IV	70	355 800	248 700	211 000					
	80	229 500	152 900	138 500					
	90	163 100	92 670	80 090					

мость удовлетворительно подчиняется уравнению Аррениуса. Рассчитанные из температурной зависимости кажущиеся энергии активации реакции полимеризации для указанных перэфиров находятся в пределах 24,6—27 ккал/моль.

Данные о влиянии перэфиров на коэффициент полимеризации, т. е. на молекулярный вес полистирола, в зависимости от температуры и концентрации инициатора, представлены в табл. 3. Из таблицы видно, что молекулярный вес полистирола уменьшается с увеличением концентрации инициатора и температуры, что связано с усилением реакции обрыва растущих полимерных цепей. Кроме того, данные показывают, что на величину молекулярного веса полимера оказывает влияние и природа инициатора. Так, в присутствии *n*-нитрокумилперпропионата молекулярный вес полистирола значительно понижается, несмотря на то, что и скорость полимеризации при этом низкая. Очевидно, это связано с ингибирующим действием нитрогрупп, как это отмечалось в других работах [13—15].

#### Выводы

1. Исследована иницирующая активность перэфиров: кумилперпропионата и замещенных *n*-хлор-, *n*-бром-, *n*-йод- и *n*-нитрокумилперпропионатов.

2. Данные перэфиры по иницирующей активности занимают промежуточное положение между третичным бутилперпропионатом и перекисью бензоила, а между собой они различаются незначительно.

3. Иницирующая активность исследуемых перэфиров изменяется симбатно скорости их термического разложения, за исключением незамещенного кумилперпропионата вследствие склонности его к гетеролитическому распаду.

4. Молекулярный вес полистирола закономерно понижается с повышением температуры и концентрации перэфиров.

Львовский  
политехнический институт

Поступила в редакцию  
10 VII 1967

#### ЛИТЕРАТУРА

1. L. H. Pegg, *Industr. and Engng Chem.*, **41**, 1438, 1949.
2. K. Uno, S. Okamura, *Chem. High Polymer (Japan)*, **10**, 535, 1953; *Chem. Abstrs.*, **49**, 9960, 1955.
3. Пат. США 2656334, 1953; *Chem. Abstrs.*, **48**, 1066, 1954.
4. Пат. США 2692251 и 2692260, 1954; *Chem. Abstrs.*, **49**, 2118, 1955.
5. Пат. США 2909513, 1959; *Chem. Abstrs.*, **54**, 2817, 1960.
6. Г. А. Носаев, Р. Н. Степанова, О. П. Самарина, *Пласт. массы*, 1961, № 7, 8.
7. Г. А. Носаев, Р. Н. Степанова, *Пласт. массы*, 1963, № 3, 7.
8. В. И. Галибей, А. И. Юрженко, С. С. Иванчев, *Укр. химич. ж.*, **29**, 1282, 1963.
9. Т. И. Юрженко, Л. М. Апарович, *Ж. органич. химии*, **1**, 1218, 1965.
10. Л. М. Апарович, Л. П. Мамчур, И. И. Лукьянова, *Вестн. Львовского политехнич. ин-та*, **10**, 117, 1966.
11. В. А. Шушунов, В. А. Яблоков, Н. В. Яблокова, *Химия перекисных соединений*, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 252.
12. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский и др., *Инструкция по методам определения молекулярных весов полимеров, фракционированию и определению молекулярно-взвешового распределения*, М., 1963.
13. P. D. Bartlett, G. Hammond, *J. Polymer Sci.*, **6**, 617, 1951.
14. N. Inamoto, O. Simamura, *J. Organ. Chem.*, **23**, 408, 1958.
15. J. L. Ihrig, R. K. L. Wang, *J. Polymer Sci.*, **33**, 457, 1958.

#### INITIATING ACTIVITY OF PERPROPIONATES AT POLYMERIZATION OF STYRENE IN MASS

L. M. Aparovich, T. I. Yurzhenko

#### Summary

Initiation with series of peresters of propionic acid such as cumenepropionate, its *para*-Cl, Br and I-derivatives and *p*-nitrocumenepropionate comparing with *tert*-butylperpropionate and benzoyl peroxide is studied. The initiators are more active than *tert*-butylperpropionate but less active than benzoyl peroxide that complies with their decomposition rates. In difference with this molecular weights of polystyrene prepared in presence of *p*-nitrocumenepropionate are lower despite the lower polymerization rate that is attributed to inhibiting effect of nitro-group.