

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

1969

№ 1

УДК 66.095.26:678.746

**ИНИЦИИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ СУЛЬФОЗАМЕЩЕННЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ ПЕРЕКИСИ ТРЕТИЧНОГО БУТИЛА
ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В МАССЕ**

Г. С. Былина, Л. А. Чуркина, Ю. А. Ольдекоп

Ранее двумя из нас была исследована инициирующая активность некоторых несимметричных диациральных перекисей алифатического ряда [1] и совместно с Ельницким — перекисей алифатического ряда [2].

В настоящей работе изучена инициирующая активность ряда сульфозамещенных производных перекиси третичного бутила структуры $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{R}$ (II — VII) и $[\text{RSO}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{CO}-]_2$ (VIII — XI), а также диперекиси структуры $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_2 \times \text{NHCH}_2\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ (XII).



Исследование инициирующей активности сульфозамещенных производных перекиси третичного бутила ранее не проводилось; лишь в нескольких патентах отмечается возможность использования их в качестве инициаторов полимеризации [3—5].

Эксперимент и обработка результатов

Реактивы и методика эксперимента. Стирол для удаления ингибитора трижды промывали 5%ным водным раствором щелочи и водой и перед опытом дважды перегоняли в вакууме; содержание мономера — 99,7—99,8%.

Синтез использованных в работе перекисей описан ранее [6—8].

Полимеризацию проводили по методике, аналогичной [1]. Температуру поддерживали с точностью $\pm 0,1^\circ$. В качестве теплоносителя использовали силиконовое масло ПМС-200. Концентрация перекисей во всех опытах была 0,02 моль/л. Глубина полимеризации составляла 15—20%. Скорости полимеризации определяли дилатометрически при 90, 100, 110 и 130°. Уменьшение объема реакционной смеси при полной конверсии стирола при 90, 100 и 110° рассчитано на основе экспериментальных данных и соответственно равно 18,8; 19,3 и 19,8%, уменьшение объема при 130° принималось равным 20,45% [9]. Для расчета инициированной скорости полимеризации были определены скорости термической полимеризации стирола при 90, 100, 110 и 130°, которые соответственно равны $2,76 \cdot 10^{-5}$, $5,45 \cdot 10^{-5}$, $10,9 \cdot 10^{-5}$ и $38,6 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹·сек⁻¹.

Обработка результатов. Обработку результатов проводили аналогично [2], но с учетом термической полимеризации стирола. Скорость инициированной полимеризации рассчитывали из уравнения:

$$R_p = (R_{p_n}^2 - R_{p_t}^2)^{1/2}, \quad (1)$$

где R_p , R_{p_n} и R_{p_t} — скорости инициированной, наблюдаемой и термической полимеризации стирола, соответственно.

Константы инициирования рассчитывали из уравнения:

$$k_i = KR_p^2 = K(R_{p_n}^2 - R_{p_t}^2) \quad (2)$$

$$K = \frac{k_t}{k_p^2 [M]^2 \cdot [I]}, \quad (3)$$

Таблица 1

Полимеризация стирола в присутствии сульфозамещенных производных перекиси третичного бутила
(Концентрация перекисей 0,02 моль/л)

Перекись № ¹	Формула	$R_{pH} \cdot 10^6$, моль·л ⁻¹ ·сек ⁻¹			$R_p \cdot 10^6$, моль·л ⁻¹ ·сек ⁻¹			$\Delta E_{act}, \text{кал/моль}$			$k_i \cdot 10^{-2} \text{сек}^{-1}$		
		90°			90° 100° 110° 130°			90°			90° 100° 110° 130°		
		90°	100°	110°	130°	90°	100°	110°	130°	90°	100°	110°	130°
I	$[(\text{CH}_3)_2\text{COO}-]^2$	5,09	11,5	26,5	144,0	4,28	10,1	24,1	138,8	24,7	3,88	14,3	54,3
II	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	4,57	10,8	21,4	129,0	3,65	9,32	18,4	123,4	22,8	3,82	12,2	770,0
III	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	5,04	10,9	23,8	—	4,22	9,44	21,2	—	22,9	3,78	12,5	603,0
IV*	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{OCH}_2^-]^2$	8,43	17,0	35,2	—	7,96	16,1	33,5	—	20,6	6,73	18,1	—
V	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$	5,57	13,5	26,7	187,5	4,84	12,4	25,4	183,5	25,2	4,97	21,4	56,6
VI	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$	4,71	10,5	23,6	—	3,82	9,23	20,9	—	24,9	3,10	14,4	38,5
VII	$(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{COOCH}_3$	4,88	11,3	24,3	—	4,03	9,85	21,7	—	24,0	3,44	13,5	—
VIII	$\text{CISO}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{CO}-]^2$	4,04	8,90	19,1	109,0	2,95	7,04	15,7	102,0	24,0	1,84	6,93	41,4
IX	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{CO}-]^2$	5,63	11,7	26,2	—	4,91	10,4	23,8	—	24,4	5,12	15,0	415,8
X	$[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NSO}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{CO}-]^2$	5,72	13,3	29,0	194,0	5,00	12,1	26,9	190,1	23,6	5,31	20,6	49,9
XI	$[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NSO}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{CO}-]^2$	4,42	9,55	20,7	—	3,45	7,85	17,6	—	25,0	2,52	8,62	34,0

* Из-за наличия двух перекисных групп концентрацию по активному кислороду принимали равной 0,04 моль/л.

где k_i , k_p и k_t — константы инициирования, роста и обрыва цепи, соответственно; [M] и [I] — концентрации мономера и инициатора.

Используя литературные данные для температурной зависимости k_t/k_p^2 [40] и принимая концентрацию стирола 8, 12, 8,03; 7,95 и 7,78 моль/л при 90, 100, 110 и 130°, соответственно, и концентрацию инициатора 0,02 моль/л, мы рассчитывали значения k_t при 90, 100, 110 и 130° (K при 90, 100, 110 и 130°, соответственно, равны 212, 140, 88 и 40 моль⁻²·л⁻²·сек). Энергия активации реакции инициирования и полимеризации определяли графически или расчетным путем.

Результаты и обсуждение

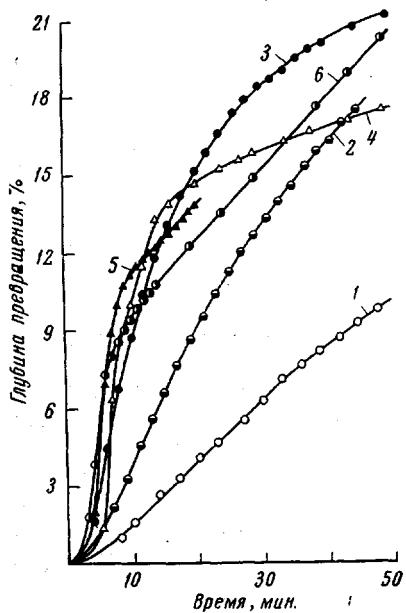
В работе изучена инициирующая активность ряда сульфозамещенных производных перекиси третичного бутила. Полученные результаты приведены в табл. 1. В таблице представлены наблюдаемые скорости полимеризации R_{pH} ; скорость инициированной полимеризации R_p ; константы инициирования k_t при 90, 100, 110 и 130° и кажущиеся энергии активации реакций полимеризации и инициирования E и E_t .

Из полученных данных видно, что различные заместители в сульфозамещенных производных перекиси третичного бутила оказывают хотя и небольшое, но заметное влияние на скорость полимеризации. Так, введение SO_2Cl , $\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2$ и $\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{COOCH}_3$ в молекулу перекиси третичного бутила приводит к уменьшению скорости полимеризации (перекиси II, VI, VII, IX*), причем, две группы оказывают влияние большее, чем одна. Другие заместители, наоборот, увеличивают скорость полимеризации (перекиси V, IX, X) по сравнению с перекисью третичного бутила (I).

* Нумерация перекисей I—XI в тексте соответствует нумерации в табл. 1.

Высокая скорость полимеризации в присутствии перекиси IV обусловлена наличием двух перекисных групп в молекуле.

Энергии активации реакций полимеризации в присутствии сульфозамещенных производных перекиси третичного бутила выше, чем при полимеризации в присутствии диациальных перекисей, что обусловлено более высокой энергией активации распада диалкильных перекисей.



Полимеризация стирола в присутствии перекиси XII при различных температурах:

1 — 60; 2 — 70; 3 — 80; 4 — 90;
5 — 100; 6 — 110°

в начальной стадии полимеризации стирола в присутствии этой перекиси при 90° через 60 мин. достигает меньшей величины, чем при 70 и 80°, что связано, по-видимому, с тем, что при 90°

Таблица 2
Сравнение скоростей полимеризации стирола, инициированной перекисями VII и XII

Темпера- тура, °C	$R_p \cdot 10^6$, мол·л ⁻¹ ·сек ⁻¹		
	VII	XII * (начальная)	XII (после перегиба)
60	—	32,4	24,2
70	—	76,5	34,4
80	—	310,0	11,3
90	4,03	310,0	11,0
100	9,85	336,0	35,1
110	21,7	265,0	32,0

* При 60, 70 и 80° скорость термической полимеризации не учитывалась и $R_{pH} = R_p$.

закономерности, установленные для перекиси VII, не соблюдаются. Однако, как видно из табл. 2, скорость полимеризации в присутствии XII, рассчитанная из наклона кривой после перегиба, значительно

Рассчитанные константы инициирования k_i позволяют оценить константы распада соответствующих сульфозамещенных производных перекиси третичного бутила с точностью до коэффициента $f(k_i = fk_d)$, где f — эффективность инициирования). Энергии активации реакции инициирования составляют 33—36 ккал/моль и практически совпадают с энергией гомолитического распада — О—О—связи диалкильных перекисей.

Нами была также исследована инициирующая активность диперекиси XII. Это соединение содержит перекисные О—O—связи различной природы: алкильную и перэфирную, обладающие различной термической устойчивостью. Полимеризация в присутствии этой перекиси протекает аномально: скорость полимеризации резко замедляется при глубине превращения 8—10% при 90, 100 и 110°. При более низких температурах наблюдается менее резкое изменение скорости полимеризации (рисунок). Такое явление можно объяснить малой устойчивостью перэфирной О—O—связи при высоких температурах и, следовательно, изменением концентрации инициатора

исходит быстрое разложение перэфирной О—O—связи, а диалкильная перекись при этой температуре является недостаточно эффективным инициатором полимеризации.

В табл. 2 представлены скорости полимеризации стирола в присутствии перекисей VII и XII при различных температурах. Можно было ожидать, что скорость полимеризации под влиянием перекиси XII, рассчитанная из наклона кривой после перегиба, будет равна или, по крайней мере, близка к скорости полимеризации в присутствии перекиси VII (это справедливо, если имеет место полный распад перэфирной О—O—связи в начальный период полимеризации).

превышает скорость полимеризации в присутствии перекиси VII. Это указывает на то, что и на более поздних стадиях полимеризации (после перегиба на кривой) перэфирная группировка играет существенную роль при инициировании процесса.

Интересно отметить, что скорость полимеризации в присутствии перекиси XII, определенная по наклону кривой после перегиба, проходит через минимум при 90°. Начальная скорость полимеризации под влиянием этой перекиси, как видно из табл. 2, вначале растет с температурой, а затем уменьшается при 110°.

Выводы

1. Изучена инициирующая активность ряда сульфозамещенных производных перекиси третичного бутила при полимеризации стирола в массе.
2. Показано, что природа заместителя оказывает заметное влияние на инициирующую активность сульфозамещенных производных перекиси третичного бутила.
3. Определены кажущиеся энергии активации реакций полимеризации и инициирования при полимеризации стирола в массе в присутствии сульфозамещенных производных перекиси третичного бутила.

Институт физико-органической химии

АН БССР

Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию

3 I 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Ольдекоп, Г. С. Былина, Высокомолек. соед., 6, 1617, 1964.
2. Г. С. Былина, А. П. Ельницкий, Ю. А. Ольдекоп, Высокомолек. соед., 8, 1386, 1966.
3. F. F. Rust, A. R. Stiles, W. E. Vaughan, Пат. США 2524084, 1950.
4. F. F. Rust, A. R. Stiles, N. E. Vaughan, Пат. США 2536008, 1950; Chem. Abstrs, 45, 4262d, 1951.
5. F. F. Rust, A. R. Stiles, W. E. Vaughan, Пат. США 2542578, 1951; Chem. Abstrs, 45, 8027d, 1951.
6. Ю. А. Ольдекоп, Л. А. Чуркина, Ж. органич. химии, 1, 1563, 1965.
7. Ю. А. Ольдекоп, Л. А. Чуркина, М. И. Завадская, Ж. органич. химии, 2, 811, 1966.
8. Ю. А. Ольдекоп, Л. А. Чуркина, Н. П. Войтова, Ж. органич. химии, 3, 1383, 1967.
9. J. K. Allen, J. C. Bevington, Proc. Roy. Soc., A262, 271, 1961.
10. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд-во иностр. лит., 1960.

INITIATIVE ACTIVITY OF SULPHOSUBSTITUTED TERT-BUTYLPEROXIDES AT STYRENE POLYMERIZATION IN MASS

G. S. Bylina, L. A. Churkina, Yu. A. Ol'dekop

Summary

Nature of substituents in sulphosubstituted tert-butylperoxides imposes considerable influence on their initiation activity at styrene polymerization in mass. Effective activation energies of polymerization and initiation have been determined.