

УДК 66.095.26:678.76

**ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА В ОРГАНИЧЕСКИХ
РАСТВОРИТЕЛЯХ, ИНИЦИРОВАННАЯ ПЕРЕКИСЬЮ
ВОДОРОДА И ГИДРОПЕРЕКИСЬЮ КУМОЛА**

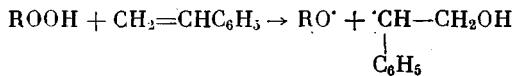
B. K. Грищенко, Ю. Л. Спирин

По химическому поведению в органических растворителях гидроперекиси, а также перекись водорода, существенно отличаются от органических перекисей. Так, если скорость распада перекиси бензоила достигает минимального значения в присутствии винильных мономеров [1], то скорость распада гидроперекисей возрастает при введении мономеров [2—4]. Ускоряющее действие на распад гидроперекисей оказывают также спирты, кетоны, органические кислоты [2, 3]. Распад гидроперекисей в этих растворителях происходит с относительно небольшой (~ 20 ккал/моль) энергией активации по сравнению с энергией связи $O-O$ в гидроперекисях и перекиси водорода, равной, например, для гидроперекиси третичного бутила 39,1 ккал/моль [5, 6] и для H_2O_2 49 \pm 1 ккал/моль [6]. О механизме распада имеется ряд гипотез, в основе которых лежит предположение об образовании комплекса той или иной структуры между гидроперекисью и растворителем.

Предполагается, что комплекс распадается как единое целое путем разрыва не только $O-O$ -связи, но и других связей в растворителе и гидроперекиси, например, $RO-H$ в спирте [2] или $ROO-H$ [2, 4] с образованием молекул воды и менее активных радикалов. В этом случае эндотермичность процесса понижается, что и объясняет ускоряющее действие растворителей и малую величину энергии активации. Существенно, что при таком механизме не должны образовываться гидрооксильные радикалы [2, 4].

Целью настоящей работы явилось исследование механизма иницирования полимеризации изопрена перекисью водорода (ПВ) и гидроперекисью кумола (ГПК).

Инициированная гидроперекисями и ПВ полимеризация мономеров в органических растворителях исследовалась и ранее [4, 7, 8]. Имеются данные об использовании ПВ при высоких температурах для получения низкомолекулярных полимеров [9]. При исследовании распада гидроперекиси третичного бутила в стироле Денисовым [10] обнаружен ускоренный распад гидроперекиси и предложен механизм распада, по существу являющийся стадией иницирования реакции:



позволивший объяснить термодинамику и кинетику распада. При изучении кинетики полимеризации стирола, инициированной гидроперекисью третичного бутила в различных растворителях Уоллинг и Хьюстон [4] обнаружили также ускоренный распад гидроперекиси и сложную зависимость скорости полимеризации от концентрации гидроперекиси. В продуктах реакции им удалось обнаружить наличие окиси стирола. Авторы предполагают сложный механизм иницирования и передачу цепи через гидроперекись с образованием радикала RO^\cdot . В работе Нанди и Палита [7] исследована кинетика гомогенной полимеризации метилметакрилата, инициированной ПВ, и обнаружено изменение энергии активации реакции полимеризации от 14 до 30 ккал/моль при изменении концентрации мономера от 4,65 до 1,86 моль/л соответственно. В работе Тобольского и Метлака [8] также приводятся данные о влиянии среды на порядок реакции полимеризации по мономеру. В указанных работах не проводилось исследований природы концевых групп, позволяющих получать информацию об инициирующих реакцию радикалах. Известно, что при разложении гидроперекисей и ПВ в органических растворителях в присутствии винильных со-

единений происходит образование весьма разнообразных продуктов. В зависимости от применяемого растворителя происходит образование различных радикалов, которые и присоединяются к винильным соединениям, образуя низкомолекулярные вещества [11, 12, 13]. Данные этих исследований указывают на важную роль реакции передачи цепи в момент распада ПВ и гидроперекиси на радикалы.

Для исследования механизма полимеризации, инициированной ПВ и гидроперекисями, нами была использована система: изопрен — ПВ (ГПК) — органический растворитель. В качестве растворителей использовали метанол, этанол, ацетон, тетрагидрофуран, диоксан, этилацетат, которые позволяли гомогенизировать реакционную систему (в случае метанола гомогенизировалась только исходная система).

Экспериментальная часть

Подготовка мономера, растворителей и инициатора. Технический изопрен, содержащий 99,6% основного вещества, очищали от ингибитора и возможного наличия перекисных соединений промывкой 5—10%-ным водным раствором NaOH до прекращения окрашивания раствора щелочи и 2%-ным водным раствором бисульфита натрия, далее промывали водой до нейтральной реакции и сушили CaCl_2 [14]. Высущенный изопрен подвергали фракционной перегонке.

Тетрагидрофуран (ТГФ) кипятили над щелочью и перегоняли над натриевой проволокой. Затем ТГФ переконденсировали в стеклянную ампулу, присоединенную через металлический сильфонный вентиль к вакуумной установке, в которой находился сплав K — Na и трифенилметилхлорид. Ярко-красный цвет трифенилметилкалия, растворенного в ТГФ, свидетельствовал о кинетической чистоте растворителя.

Ацетон кипятили с перманганатом калия до прекращения обесцвечивания и фракционировали с отбором фракции с т. кип. 56° [15]. Спирты и этилацетат фракционировали на колонке (15 теоретических тарелок) с отбором фракций: метиловый спирт — т. кип. 64,7°; этиловый спирт — т. кип. 78,3°; этилацетат — т. кип. 77,2°.

Техническую перекись водорода (пергидроль) для очистки от примесей и стабилизатора переконденсировали в вакууме. Концентрирование перекиси проводили путем отгонки в вакууме при комнатной температуре части раствора перекиси до содержания ПВ в остатке от 30 до 75%.

ГПК очищали перекристаллизацией ее натриевой соли с последующим выделением ГПК [16].

Кинетику реакции исследовали в запаянных дилатометрах по сокращению объема. Заполнение дилатометров исходными веществами, за исключением инициатора, производили путем переконденсации из мерников на вакуумной установке предварительно дегазированных веществ. ГПК и ПВ вводили в дилатометр до загрузки мономера и растворителя с последующим дегазированием. Отсчет изменения уровня в капилляре производили с помощью катетометра КМ-6 (погрешность измерения на приборе $\pm 0,015 \text{ мм}$).

Кинетику процессов полимеризации обычно исследуют, определяя скорость процесса при малых степенях превращения компонент реакции. Такая постановка эксперимента для определения зависимости скорости по какому-либо параметру требует значительного числа опытов и высокой стандартизации в подготовке и загрузке исходных веществ. При использовании ПВ в качестве инициатора положение осложняется еще и неконтролируемым разложением перекиси на стенках дилатометра, наблюдающимся до введения мономера.

При использовании дилатометрической методики реагирующая система изолирована и изменение состава системы практически не влияет на механизм реакции, в то же время скорость реакции зависит от двух переменных — концентраций мономера и инициатора, поскольку в исследованном случае вязкость системы из-за низких молекулярных весов олигомера практически не возрастает. Это позволило проводить полимеризацию до глубоких (90%) степеней превращения мономера, при которых становится существенным и расход инициатора, а для обработки результатов

использовать кинетическое уравнение процесса, предполагающее независимый расход инициатора и мономера:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k [M]^n [I_0]^{1/2} e^{-\lambda t/2} \quad (1)$$

или в интегральной форме, удобной для расчетов:

$$\lg \frac{[M_0]}{[M]} = \frac{k}{1,15\lambda} [I_0]^{1/2} (1 - e^{-\lambda t/2}), \quad \text{при } n = 1 \quad (2)$$

$$\lg \frac{[M_0]}{[M]} = \frac{1}{n-1} \lg \left[1 - \frac{2k(1-n)}{\lambda} I_0^{1/2} (1 - e^{-\lambda t/2}) M_0^{n-1} \right], \quad (3)$$

при $1 < n \leq 1,5$,

где $k = k_p \cdot k_{\text{ин}}^{1/2} / k_0^{1/2}$ — отношение констант скоростей элементарных реакций.

Величины n и λ подбирали так, чтобы с наибольшим приближением описать экспериментальные данные. Таким образом, в одном опыте представлялась возможность определить порядок по мономеру в зависимости скорости реакции полимеризации (n) и константу скорости реакции распада инициатора (λ). Как будет видно из дальнейшего, уравнения (2) и (3) позволили описать большинство полученных результатов.

Применение описанного метода возможно лишь при использовании мольных контракций мономера в условиях опыта. Контракция изопрена была определена двумя способами:

1) по сопоставлению изменения объема реакционной системы и выходу олигомера. Выход олигомера определяли отгонкой в вакууме ($\sim 10^{-3}$ мм) летучих, т. е. растворителя, воды, непрореагировавших мономера и ПВ непосредственно из дилатометра при постепенно повышающейся температуре до 50° ;

2) по температурной зависимости контракции, определяемой как разность объемов растворов мономера и олигомера, находящихся в запаянных дилатометрах. Контракцию изопрена при 20° рассчитывали на основании табличных и полученных нами данных: мол. вес изопрена 68,12, плотность при 20° для изопрена 0,6803 г/см³ и для олигоизопрена с мол. весом 1000 и выше — 0,91 г/см³. Оба метода привели к совпадающим результатам независимо от растворителя в пределах $\pm 0,3\%$. Полученные данные приведены ниже.

$T, {}^\circ\text{C}$	20	25	30	60	70	75	80	85	90	100
Контракция, мл/моль	25,27	25,85	26,47	30,2	31,5	32,1	33,0	33,8	34,5	36,2

При расчете действующей концентрации мономера и инициатора вносили поправки на изменение объема системы при полимеризации, а при проведении реакции в метаноле, в котором олигомер выпадает, полагали, что ПВ остается в растворителе (это было показано в отдельных опытах), а мономер распределен равномерно по объему.

Величину λ ориентировочно оценивали по расходу перекиси за время реакции, количество которой определяли иодометрическим методом [17]. Иод оттитровывали тиосульфатом по мере его выделения. Для изучаемой системы иодометрический метод возможно приводит к несколько завышенной величине λ в результате реакции выделяющегося иода с растворенным олигоизопреном, что может объяснить некоторое различие в величинах λ , определенных разными методами.

Энергию активации (E) также рассчитывали из данных одного опыта, который проводили до глубины 20—30% при одной температуре, а затем продолжали процесс при другой температуре. Для расчета E выбирали на кривой точки, близкие к моменту смены температуры. Гидроксильные группы в олигомере определяли методом ацетилирования [18] уксусным ангидридом в среде пиридина. Молекулярные веса олигомеров определяли эбулиоскопическим методом в растворе в бензоле или в гексане [19].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 приведены в полулогарифмических координатах результаты, полученные при изучении кинетики полимеризации изопрена, инициированной ПВ и ГПК в разных средах. На этих же рисунках для иллюстрации приведены кривые по уравнениям (2) и (3) с различными

n и λ , из сопоставления которых с экспериментальными точками видно, что примененный метод позволяет с удовлетворительной точностью определить величины n и λ и, зная для данного мономера $k_p / k_0^{1/2}$, рассчитать константу скорости реакции инициирования ($k_{\text{ин}}$) и эффективность инициирования (f). Ориентировочная величина λ , определенная

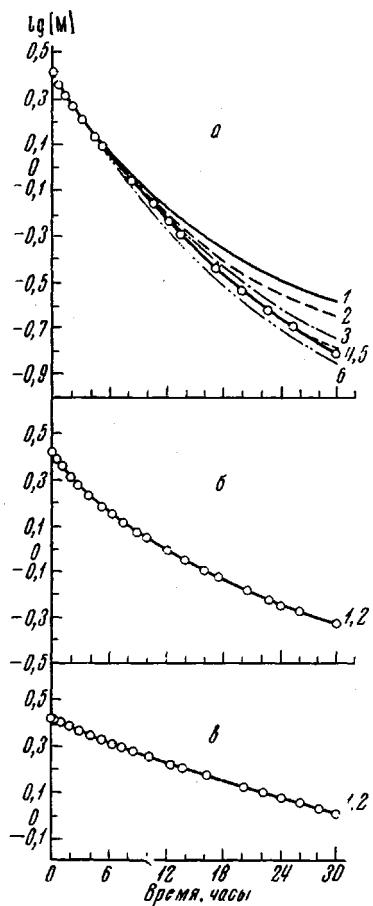


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика олигомеризации изопрена при $[M_0] = 2,67 \text{ моль/л.}$:
 а — в метаноле, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,89 \text{ моль/л.}$, кривые соответствуют уравнениям (2) и (3) при:
 1 — $\lambda = 1 \cdot 10^{-5}$, $n = 1,5$; 2 — $\lambda = 3 \cdot 10^{-5}$, $n = 1$; 3 — $\lambda = 2 \cdot 10^{-5}$, $n = 1,1$; 4 — $\lambda = 2,5 \cdot 10^{-5}$, $n = 1$; 5 — $\lambda = 1,9 \cdot 10^{-5}$, $n = 1,1$; 6 — $\lambda = 2,0 \cdot 10^{-5}$, $n = 1$; б — в тетрагидрофуране; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,89 \text{ моль/л.}$; 1 — $\lambda = 2,5 \cdot 10^{-5}$, $n = 1$; 2 — $\lambda = 2,0 \cdot 10^{-5}$, $n = 1$; в — в ацетоне; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,267 \text{ моль/л.}$; 1 — $\lambda = 1,6 \cdot 10^{-5}$, $n = 1$; 2 — $\lambda = 1,2 \cdot 10^{-5}$, $n = 1,1$; ○ — экспериментальные точки; 100°

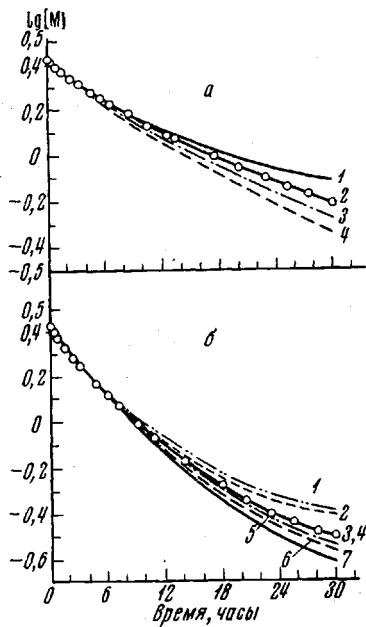


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика олигомеризации изопрена при $[M_0] = 2,67 \text{ моль/л.}$:
 а — в гексане, $[\text{ГПК}] = 0,133 \text{ моль/л.}$, кривые соответствуют уравнениям (2) и (3) при 1 — $\lambda = 3,2 \cdot 10^{-5}$, $n = 1$; 2 — $\lambda = 0,8 \cdot 10^{-5}$, $n = 1,4$; 3 — $\lambda = 0,2 \cdot 10^{-5}$, $n = 1,4$; 4 — $\lambda = 1 \cdot 10^{-5}$, $n = 1$; б — в метаноле, $[\text{ГПК}] = 0,445 \text{ моль/л.}$; 1 — $\lambda = 2 \cdot 10^{-5}$, $n = 1,5$; 2 — $\lambda = 4 \cdot 10^{-5}$, $n = 1$; 3 — $\lambda = 3,2 \cdot 10^{-5}$, $n = 1$; 4 — $\lambda = 2,7 \cdot 10^{-5}$, $n = 1,1$; 5 — $\lambda = 2,5 \cdot 10^{-5}$, $n = 1,1$; 6 — $\lambda = 0,8 \cdot 10^{-5}$, $n = 1,4$; 7 — $\lambda = 2,0 \cdot 10^{-5}$, $n = 1,1$; ○ — экспериментальные точки; 100°

по остаточной концентрации инициатора (ПВ и ГПК) иодометрически, для разложения ПВ в метаноле, ацетоне и ТГФ равна соответственно $2,7 \cdot 10^{-5}$; $2 \cdot 10^{-5}$; $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$; а для ГПК в метаноле — $3,3 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$ и в гексане — $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$.

В табл. 1 суммированы результаты исследования и описания по уравнениям (2) и (3) кинетики полимеризации изопрена. Для всех систем, за исключением изопрен — ГПК — гексан, удалось подобрать n и λ , по-

Таблица 1
Кинетическая характеристика олигомеризации изопрена

Среда олигомеризации	Температура процесса, °C	Инициатор	[I ₀], моль/л	n	$\lambda \cdot 10^5$, сек ⁻¹	$k_{\text{ин}} \cdot 10^6$, сек ⁻¹	f	lg A _{ин}	E _{пол.} , ккал/моль	E _{ин.} , ккал/моль	E _λ , ккал/моль	$\frac{k_p}{k_0^{1/2}} \cdot 10^2$, л/моль·сек ^{1/2}
Метанол	100	H ₂ O ₂	0,89	1	2,5	1,24	0,248	8,967	21,8	24	20	1,15 (100°)
	100	H ₂ O ₂	0,267	1	2,5	1,06	0,212					0,8 (90°)
	90	H ₂ O ₂	0,89	1	1,2	0,605	0,252					0,2 (60°)
Ацетон	100	H ₂ O ₂	0,267	1	1,6	0,374	0,117	8,483	21,8	24	22,5	—
	90	H ₂ O ₂	0,89	1	0,7	0,215	0,153					
ТГФ	100	H ₂ O ₂	0,89	1	2,5	0,592	0,118	8,35	21,5	23,5	—	—
	100	H ₂ O ₂	0,45	1	2,5	0,55	0,11					
Метанол	100	ГПК	0,445	1	3,2	1,97	0,308	10,959	23,4	27,2	—	—
Гексан	100	ГПК	0,445	1,4	0,8	1,12	0,7	8,529	21,4	23,2	22,5	—

Приимечание. 1. Концентрация изопрена в реакции олигомеризации 2,67 моль/л. 2. Для изопрена $E_p - \frac{1}{2}E_\lambda$ равно 9,8 ккал/моль [25]. 3. Величины $E_{\text{пол.}}$ и $E_{\text{ин.}}$ определены с точностью ± 1 и ± 2 ккал/моль, соответственно.

зволяющие с удовлетворительной точностью описать эксперимент. Одновременно такое описание косвенно свидетельствует о бимолекулярном механизме обрыва реакционных цепей, поскольку в уравнениях (1)–(3) порядок по инициатору равен половине. Для полимеризации изопрена в гомогенных условиях бимолекулярный механизм обрыва цепей хорошо установлен [1, 20]. Ранее нами также было выяснено, что порядок по инициатору при полимеризации в метаноле, являющемуся осадителем для олигоизопрена, и температуре выше 70° равен $\sim 0,5$ [21] *. При проведении процесса полимеризации в среде метанола из зависимости коэффициента полимеризации \bar{P} от скорости полимеризации v и концентрации мономера, приведенной на рис. 3, определена величина $k_p / k_0^{1/2}$, равная при 90° 0,008 (л/моль·сек)^{1/2}, что совпадает со значением этой величины при полимеризации изопрена в растворе [22] и говорит об одинаковом механизме реакции обрыва цепи в обоих случаях. Порядок по мономеру, как видно из рис. 1 и 2 и табл. 1, за исключением системы изопрен — ГПК — гексан, близок к 1. Величины $k_{\text{ин.}}$, λ и E_λ , приведенные в табл. 1, определены для значения $n = 1$. Увеличение n до 1,1 уменьшает величину λ для исследованных полярных растворителей на 20–25%, величину $k_{\text{ин.}}$ на 15% и увеличивает E_λ на 5%.

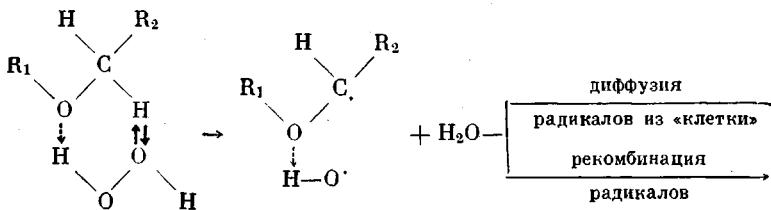
Обращают на себя внимание низкие значения $E_{\text{ин.}}$ и E_λ по сравнению с энергией связи О—О в ПВ и ГПК, большие величины λ и малые значения эффективности инициирования f. Величины $E_{\text{ин.}}$ близки к энергиям активации распада гидроперекисей в органических полярных растворителях [2, 3, 8], а также к энергии активации распада перекисей, оцененной в наших опытах по изменению величины λ с температурой (табл. 1), что свидетельствует о радикальном механизме распада ПВ и ГПК. При распаде ПВ и ГПК по О—O-связи и отсутствии последующих реакций, образующихся радикалов с растворителем, следовало ожидать образования двух гидроксильных радикалов в случае ПВ, и одного в случае ГПК.

* Обработка результатов в [21] проведена с заниженной величиной контракции и в предположении ее малой зависимости от температуры. Поскольку исследование процесса в [21] производили по начальной скорости, то ошибка в контракции привела к завышению энергии активации процесса, но практически не оказала влияния на зависимость скорости от концентрации инициатора и мономера.

Вследствие взаимодействия перекисей с органическими растворителями образование гидроксильных радикалов, как уже отмечалось выше, наоборот, является маловероятным процессом. Анализ полученных олигомеров на гидроксильные группы позволил установить, что их содержание зависит от растворителя, но в любом случае имеется, по крайней мере, один гидроксил на макромолекулу. Полученные данные сведены в табл. 2, из которой видно, что при полимеризации в спирте и ацетоне, инициированной ПВ, в макромолекулу входит два гидроксила, что при рекомбинационном механизме обрыва реакционных цепей может быть обусловлено наличием гидроксила в инициирующем радикале [23, 24]. При полимеризации в ТГФ и этилацетате на макромолекулу олигомера приходится соответственно 1,25 и 1,65 гидроксила, что указывает на наличие инициирующих радикалов разной природы.

Явно выраженная зависимость концентрации гидроксильных групп в олигомере от природы растворителя при инициировании ПВ указывает на различный механизм реакции инициирования, так как влияние на концентрацию гидроксидов в олигомере реакции передачи растущей цепи через растворитель вследствие малой активности растворителей и аллильного радикала мало и им можно пренебречь. Низкая эффективность реакции инициирования, несмотря на высокую активность радикалов, свидетельствует о значительном клеточном эффекте при образовании радикалов. Видимо, в полярных растворителях в результате образования водородных связей молекулы ПВ окружены только молекулами растворителя. Учитывая геометрию молекул и относительную легкость отрыва α -водорода в кислородсодержащих растворителях, можно предположить, что распад ПВ и ГПН происходит в основном в комплексе:

Схема I



Если $R_1 = H$ (спирт), то при разложении ПВ образуются два гидроксильных радикала, которые могут или рекомбинировать в «клетке», или диффундировать и инициировать реакцию полимеризации. В ТГФ R_1 — углеводородный радикал и, следовательно, в результате распада ПВ образуется лишь один гидроксильный радикал. В действительности в олигомере содержится 1,25 гидроксила на макромолекулу. Увеличение концентрации гидроксила на 0,25, возможно, объясняется распадом ПВ без участия растворителя. Распад по схеме I на 10–15 ккал/моль менее эндо-термичен, чем энергия разрыва связи О—О, что и объясняет уменьшение энергии активации распада ПВ. Через образование циклического переходного состояния энергия активации ($\lg A_{\text{ин}}$, табл. 1) сильно уменьшается по сравнению с мономолекулярными реакциями. Ацетон может ускорять распад ПВ по несколько иной схеме. Известно, что при взаимодействии кетонов с ПВ образуются различные оксигидроперекиси, которые

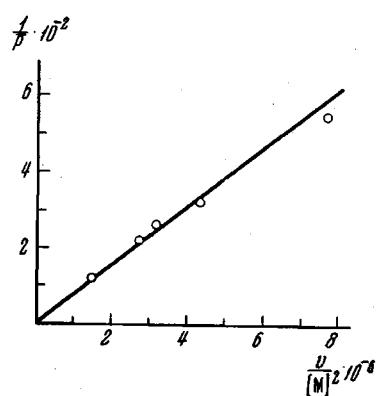


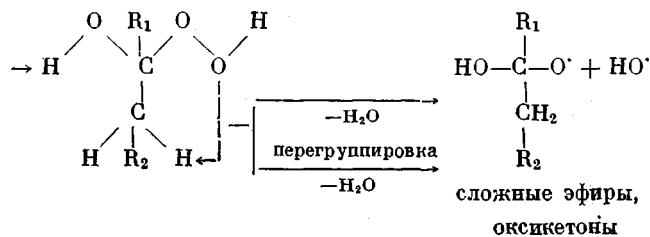
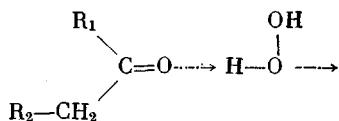
Рис. 3. Зависимость $1/P$ от $\frac{v}{[M]}^2$ при олигомеризации изопрена в среде метанола при 90°; инициатор — перекись водорода

Таблица 2
Влияние среды на функциональность олигоизопрена
(температура олигомеризации 100°)

Концентрация мономе-ра, моль/л	Концентрация инициатора, моль/л	Среда олиго-меризации	Содержание OH-групп в олигомере, %	Мол. вес олигоме-ра	Число OH-групп на макромо-лекуле
2,67	H ₂ O ₂ 0,89	Метанол	1,74	2000	2,04
2,87	H ₂ O ₂ 1,1	Ацетон	1,89	1780	1,98
3,28	H ₂ O ₂ 1,09	Этанол	1,61	2110	2
3,28	H ₂ O ₂ 1,09	ТГФ	0,99	2150	1,25
2,42	H ₂ O ₂ 0,726	Этилацетат	1,285	2180	1,65
2,67	ГПК 0,445	Гексан	0,72	2460	1,05
2,67	ГПК 1,445	Метанол	0,89	2300	1,2

претерпевают различные перегруппировки [26]. Возможно, схему разложения ПВ можно представить следующим образом:

Схема II



где R₁ — алкил; R₂ — H или алкил.

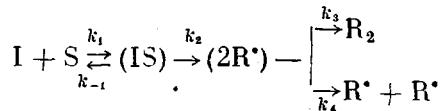
В случае взаимодействия ПВ с ацетоном по литературным данным обнаружено образование оксиацетона [27]. Схема позволяет понять низкую эффективность инициирования. Ввиду неустойчивости полуацеталей, распад радикала HOC(CH₃)₂O на гидроксил и ацетон происходит или в готовом продукте, или на стадии инициирования, что и обуславливает две первичные концевые гидроксильные группы в олигомере.

В случае этилацетата, содержащего как эфирный, так и карбоксильный кислород, распад ПВ, возможно, идет по двум приведенным выше схемам, что и приводит к увеличению количества OH-групп на макромолекулу до 1,65.

Спонтанный распад ПВ в полярных растворителях без химического участия последнего, возможно также облегчается по сравнению с распадом в неполярных растворителях и газовой фазе, поскольку энергия водородных связей для молекулы ПВ и гидроксильных радикалов с растворителем должны различаться, что соответственно уменьшит энергию активации распада, однако доля такого распада относительно мала.

Таким образом, полимеризация, инициированная ПВ и ГПК в полярных растворителях, описывается следующими реакциями:

Схема III



где I; S; M — инициатор, растворитель, мономер, (I, S) — комплекс, (2R') — радикалы в клетке.

Используя принцип стационарного состояния, для скорости полимеризации из схемы III получим следующее выражение:

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p}{k_0^{1/2}} \left(\frac{k_2}{k_4 + k_3} \right)^{1/2} [M][I_t]^{1/2} \left(\frac{k_2 k_4 S}{k_{-1} + k_2 + k_4 S} \right)^{1/2} \quad (5)$$

где I_t — суммарная концентрация свободного и связанного в комплексе инициатора.

Для скорости расходования инициатора из схемы III при условиях опыта получим:

$$\frac{d[I_t]}{dt} = -k_2 (IS) = -\frac{k_2 k_4 S}{k_{-1} + k_2 + k_4 S} [I_t] = \lambda [I_t] \quad (6)$$

Уравнение (5) при $f = k_4 / (k_4 + k_3)$ и $\lambda = k_2 k_4 S / (k_{-1} + k_2 + k_4 S)$ эквивалентно уравнению (1), т. е. описывает полученные экспериментальные результаты.

Кинетика полимеризации изопрена, инициированная ГПК в гексане, описывается уравнением (3) при $n \approx 1,4$, что указывает на участие мономера в реакции инициирования. Об этом же свидетельствует и малая энергия активации распада ГПК. Наличие гидроксилов в олигомере (1,05) говорит о распаде ГПК по О—О-связи, причем распад ГПК в гексане происходит с меньшей скоростью, чем в спирте ($\lambda_{\text{гексан}} \approx [k'M] < \lambda_{\text{спирт}}$). Описать кинетику процесса при глубоких степенях превращения, исходя из предположения о разложении ГПК только при взаимодействии с мономером, оказалось сложно. При исчерпании мономера, видимо, начинают сказываться, в значительной мере, распад ГПК при взаимодействии с двойными связями олигомера, а также мономолекулярный распад, увеличивающие скорость инициирования в конце реакции.

Выводы

1. Исследована кинетика олигомеризации изопрена, инициированной перекисью водорода и гидроперекисью кумола в различных растворителях.

2. Обнаружено, что природа концевых групп олигомера зависит от природы растворителя.

3. Выяснено, что органические растворители облегчают разрыв О—О-связи в перекиси водорода и в гидроперекиси кумола. Механизм взаимодействия растворителя с перекисью определяется природой растворителя.

4. Во всех исследованных случаях наблюдается значительный клеточный эффект для рекомбинации радикалов, образующихся при разложении перекиси.

Институт химии высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
26 II 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 27, 542, 1953.
2. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. И. Майзус. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, изд-во «Наука», 1965, стр. 90.
3. В. А. Редошкин, В. А. Шушунов. Сб. Химия перекисных соединений, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 207.
4. J. Walling, L. Huston, J. Amer. Chem. Soc., 87, 38, 1965.
5. S. W. Benson, J. Chem. Phys., 40, 1007, 1964.
6. Энергия разрыва химических связей, Справочник, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 79, 80, 90.
7. U. Nandi, S. Palit, J. Polymer Sci., 17, 65, 1955.

8. A. V. Tobolsky, L. R. Matlack, J. Polymer Sci., 55, 49, 1961.
 9. Англ. пат. 957788, 1963/1959; Chem. Abstrs, 61, 7137, 1964.
 10. Е. Т. Денисов, Л. Н. Денисова, Докл. АН СССР, 157, 907, 1964.
 11. Г. И. Никишин, В. Д. Воробьев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 882; 1962, 892; 1964, 894.
 12. D. D. Coffman, E. L. Jenner, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2872, 1958.
 13. M. Fujimoto, D. J. E. Ingram, Trans. Faraday Soc., 54, 1304, 1958.
 14. П. Вацулек, Химия мономеров, т. I, изд-во иностр. лит., 1960, стр. 559.
 15. А. Вайсберг, Органические растворители, изд-во иностр. лит., 1958, стр. 356.
 16. В. Карпожицкий, Органические перекиси, изд-во иностр. лит., 1961, стр. 25.
 17. Анализ полимеризационных пластмасс, под. ред. В. А. Баландина, изд-во «Химия» 1965, стр. 289.
 18. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская, Практикум по химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1962, стр. 93.
 19. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюминков, Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярновесового распределения полимеров, изд-во «Химия», 1964, стр. 31.
 20. A. Tobolsky, J. Polymer Sci., 46, 431, 1960.
 21. В. К. Грищенко, Ю. Л. Спирин, В. И. Крахмалева, Сб. Химия и физико-химия полиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1967, стр. 62.
 22. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966, стр. 127.
 23. Ю. Л. Спирин, В. К. Грищенко, А. А. Берлин, Авт. свид. 193715; Бюлл. изобретений, 1967, № 17.
 24. Ю. Л. Спирин, Ю. С. Липатов, В. К. Грищенко, Л. М. Сергеева, Ю. Ю. Керча, В. К. Крахмалева, Н. М. Биньевич, Высокомолек. соед., А10, 263, 1968.
 25. M. Morton, P. Salatiello, H. Zandfield, J. Polymer Sci., 8, 215, 279, 1952.
 26. Реакции и методы исследования органических соединений, т. 10, 1964, стр. 7.
 27. M. Pasteur, Compt. rend., 144, 90, 1907; Chem. Zbl., 1907, 1, 944; Bull. Soc. chim. France, 5, 227, 1909.
-

**OLIGOMERIZATION OF ISOPRENE IN ORGANIC SOLVENTS
INITIATED WITH HYDROGEN PEROXIDE
AND CUMENE HYDROPEROXYDE**

V. K. Grishchenko, Yu. L. Spirlin

Summary

Kinetics of isoprene oligomerization in polar solvents initiated with hydrogen peroxide and cumene hydroperoxide have been studied. Nature of end groups depends on solvents. Initiator decomposition in all cases proceeds on — O — O-bond. Accelerating effects of solvents and of the monomer on initiator decomposition are explained with their participation in transition complex of initiator decomposition. Initiation efficiency of oligomerization is low due to cell effect. Kinetic parameters of oligomerization in dependence on solvent and initiator have been determined.