

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

1969

№ 9

УДК 66.095.26

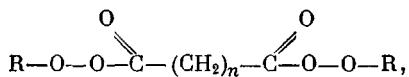
ДИПЕРЕКИСИ АЦИЛОВ НА ОСНОВЕ НЕЗАМЕЩЕННЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИКИСЛОТ КАК ИНИЦИATORЫ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

С. Г. Еригова, С. С. Иванчев

В литературе имеются сведения о возможности использования ди- и многофункциональных перекисных соединений в качестве активных инициаторов радикальной полимеризации [1, 2] для прямого синтеза блок- и привитых сополимеров [3]. Однако в этих работах нет систематического рассмотрения инициирующей активности ди- и полиперекисей в зависимости от расположения перекисных групп, их взаимного влияния на процесс радикалообразования. Как нам кажется, более углубленное рассмотрение этого вопроса позволило бы рационально подойти как к подбору эффективных перекисных инициаторов радикальной полимеризации, так и к решению вопроса о выборе оптимальных структур такого рода соединений для использования их в прямом синтезе блок-сополимеров.

Настоящая работа посвящена изучению инициирующей активности гомологического ряда диперэфиров на основе третичного бутила и алифатических дикислот и диацильных диперекисей на основе этих же дикислот при полимеризации стирола. Указанный ряд диперекисей ацилов позволяет рассмотреть взаимное влияние двух перекисных групп при удалении их друг от друга мостиком из метиленовых групп в молекуле перекисного инициатора, и таким образом выяснить закономерность изменения эффективности инициирования в зависимости от строения на примере большой группы перекисных соединений.

Рассматриваемые инициаторы можно представить общей формулой:



где для I — VIII $R = (\text{CH}_3)_3\text{C}$, $n = 0, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$, соответственно, для IX — XI $R = \text{CH}_3\text{CO}$, $n = 2, 4, 8$, для XII — XIV $R = \text{C}_7\text{H}_{15}$, $n = 2, 4, 8$. Общие свойства соединений I — VIII описаны нами ранее [4, 5]; IX—XIV представляют собой белые кристаллические вещества с температурами плавления соответственно 102—103, 86, 74, 91—92, 78 и 63°. Чистота всех соединений, определенная иодометрически, была в пределах 96—98%.

Первой, наиболее доступной оценкой инициирующей активности перекисных соединений могут быть параметры реакции их термического разложения. Поэтому нами в растворе в этилбензоле иодометрическим методом [6] и в растворе в $\text{CCl}_4 +$ стирол (стирол был взят в качестве акцептора свободных радикалов) методом ИК-спектроскопии [7] определены константы скорости ($k_{\text{расп}}$) и рассчитаны энергии ($E_{\text{акт}}$) и энтропии активации (ΔS^*) реакции термического разложения диперекисей. Как видно из рис. 1, реакция разложения всего ряда диперекисей подчиняется уравнению первого порядка, как это наблюдалось нами ранее для моноперэфи-

ров [8]. Обычный характер кривых разложения, отсутствие изломов на логарифмической анаморфозе этих кривых указывает на то, что процесс разложения двух перекисных групп в пределах точности эксперимента идет независимо друг от друга. Если бы с разложением одной перекисной группы происходила бы стабилизация второй, процесс разложения замедлялся бы во времени и кривая имела бы излом. Несколько труднее анализировать второй случай, когда при разложении одной группы в молекуле

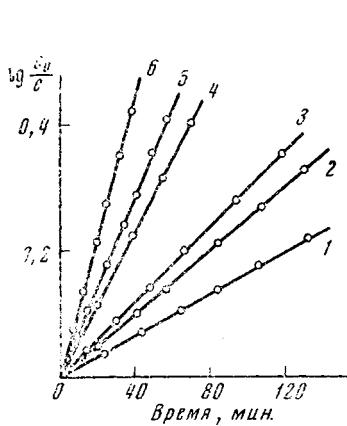


Рис. 1. Полулогарифмические анаморфозы кривых разложения дитретичных бутилперэфиров при 105°:

1 — II; 2 — III; 3 — IV; 4 — VI;
5 — VII; 6 — VIII

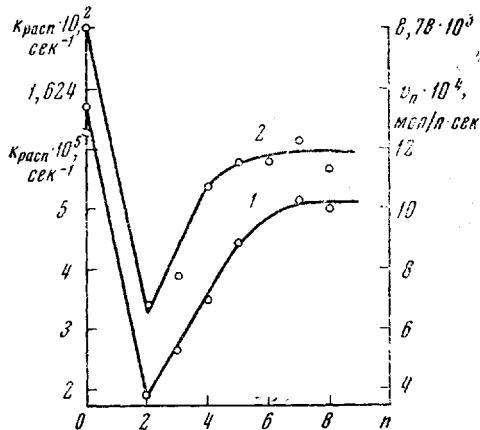


Рис. 2. Зависимость $k_{\text{расп}}$ и v_n от длины цепи метиленового мостика между перекисными группами для диперэфиров:

1 — $k_{\text{расп}} = f(n)$; 2 — $v_n = f(n)$. n — число групп CH_2 между перекисными группами

диперекиси уменьшается стабильность другой перекисной группы. Характер кинетической кривой при этом может оставаться неизменным. Обычный характер кривых разложения позволяет нам характеризовать диперекиси одной константой скорости разложения, характеризующей суммарный процесс разложения двух перекисных групп. Как видно из данных табл. 1 диперэфир I характеризуется наиболее низкой термической устойчивостью. Такая низкая термическая устойчивость является следствием особенностей структуры диперэфира — отсутствия метиленового мостика между перекисными ацильными группами. Низкая энергия активации и величина энтропии активации подтверждают высказанное ранее представление об облегчении процесса разложения за счет энергии образования стабильной молекулы CO_2 в процессе разложения [9]. Переходя к следующим представителям ряда, мы видим, что, начиная с диперэфира II, с удлинением метиленового мостика между перекисными группами наблюдается закономерное увеличение константы скорости термического разложения. При этом, за исключением первого представителя, энергия активации для всего гомологического ряда диперэфиров имеет значение в пределах 36—38 ккал/моль, энтропия активации 15—20 кал/град. Интересно отметить, что с увеличением длины метиленового мостика между перекисными группами константа скорости разложения диперекиси увеличивается и достигает значения константы для монотретичного бутилперэфира аналогичного строения, например третичного бутилперкаприлата [8]. При этом совпадают и другие кинетические параметры — энергия и энтропия активации реакции разложения. Поэтому можно предполагать, что для высших представителей диперекисей процесс разложения двух перекисных групп протекает независимо друг от друга. Параметры термического разложения для диацильных диперекисей в целом подтверждают приведенные

выше закономерности. Эти закономерности наглядно иллюстрируются рис. 2, где приведена кривая изменения констант скорости разложения диперэфиров в зависимости от длины цепи метиленового мостика между перекисными группами.

Кинетика полимеризации стирола, инициированной рассматриваемыми соединениями, была изучена дилатометрическим методом. Результаты этих экспериментов приведены на рис. 2, где дана кривая зависимости скорости полимеризации (v_p) от длины цепи метиленового мостика для диперэфи-

Таблица 1
Параметры термического разложения диперэфиров и диацильных диперекисей

Перекись	$k_{\text{расп}} \cdot 10^6, \text{сек}^{-1}$			$E, \text{ккал/моль}$	$\Delta S^*, \text{кал/град}$
	105°	115°	125°		
I	5,5 (35°)	17,1 (45°)	60,1 (55°)	18,0	-19,7
II	1,93	6,7 (5,26 *)	25,3 (16 *)	37,0	20,9
III	2,65	10,6	30,0	35,5	15,7
IV	3,50	12,3	30,5	35,1	15,3
V	4,45	10,5	50,6	35,0	16,5
VI	—	7,86 *	28,1 *	38,0	—
VII	5,13	12,0	51,0	37,0	18,8
VIII	5,10	12,0 (11,7 *)	50,0 (38,3 *)	37,0	18,5
	60°	73,5°	85°		
IX	0,52	2,3	9,3	30,0	3,6
X	0,66	4,73	18,4	31,8	12,8
XI	1,04	5,20	23,0	31,3	12,0
XII	0,61	3,85	17,0	31,3	11,1
XIII	1,02	6,57	29,8	31,8	13,57
XIV	1,17	7,13	30,3	31,3	12,3

* Определены методом ИК-спектроскопии по полосе в области 1775 см⁻¹, отнесенной к валентному колебанию карбонильной группы.

ров. Как видно из рис. 2, для всех перэфиров наблюдается симбатное изменение скоростей полимеризации скоростям термического разложения: меньшая v_p для низших представителей ряда и возрастание v_p до значений, наблюдавшихся для моноперекисных соединений в случае диперекисей, перекисные группы которых разделены мостиком с количеством метиленовых групп более пяти. Для полистиролов, полученных в присутствии исследуемых соединений, выделенных на глубине 10%-ного превращения и переосажденных из бензольных растворов, определены характеристические вязкости $[\eta]$. Исходя из полученных $[\eta]$, рассчитаны средние длины полимерных цепей (\bar{P}_n); для сопоставления средние длины рассчитывались также из основного кинетического уравнения ($\bar{P}_{\text{рас}}$). Из экспериментально определенных значений скоростей полимеризации найдены значения констант инициирования (k_i) и сопоставлены с $k_{\text{расп}}$.

В табл. 2 приведены значения скоростей полимеризации, инициированной исследуемыми соединениями, и значения констант инициирования и средних длин полимерных цепей. Анализ полученных данных показывает, что для короткоцепных перекисных соединений наблюдается уменьшение \bar{P}_n по сравнению с $\bar{P}_{\text{рас}}$ и совпадение в пределах ошибки опыта для диперэфира I и соединений с пятью и более метиленовыми группами между перекисными группами. Расхождение в величинах \bar{P}_n и $\bar{P}_{\text{рас}}$ является следствием различных вторичных процессов, которые могут протекать в полимеризационной системе. Прежде всего следует учесть реакцию передачи цепи через инициатор и возможность обрыва растущих полимерных цепей на первичных радикалах инициатора. Учтя значение передачи цепи через

Таблица 2

Кинетические параметры полимеризации стирола, инициированной диперекисными соединениями

Перекись	Температура, °С	$k_{II} \cdot 10^{-5}$, сек ⁻¹	v_{II}^* и \bar{P}	Концентрация инициатора, моль/л				
				0,1	0,075	0,05	0,025	0,01
I	35	12,0	$v_{II} \cdot 10^4$	2,22	1,81	1,47	1,12	0,856
			\bar{P}_n	57	73	98	116	150
	45	28,7	$v_{II} \cdot 10^4$	6,05	4,68	4,21	3,02	2,26
			\bar{P}_{pac}	79	84	90	103	120
II	95	0,79	$v_{II} \cdot 10^4$	4,07	3,18	2,50	1,72	1,15
			\bar{P}_n	623	814	985	1326	1436
	105	3,44	$v_{II} \cdot 10^4$	10,1	8,68	6,82	4,43	2,43
			\bar{P}_{pac}	352	425	505	622	937
III	95	1,70	$v_{II} \cdot 10^4$	5,43	4,96	4,19	3,16	1,56
			\bar{P}_n	490	550	670	885	1426
	105	5,39	$v_{II} \cdot 10^4$	12,85	9,55	7,22	6,7	2,92
			\bar{P}_{pac}	338	412	501	634	1083
IV	95	2,91	$v_{II} \cdot 10^4$	6,60	6,07	5,27	3,61	2,14
			\bar{P}_n	390	437	522	685	1200
	105	7,55	$v_{II} \cdot 10^4$	430	467	546	798	1350
			\bar{P}_{pac}	295	373	391	674	986
V	95	3,12	$v_{II} \cdot 10^4$	13,05	11,95	10,73	6,75	4,76
			\bar{P}_n	406	444	500	786	1110
	105	9,54	$v_{II} \cdot 10^4$	6,71	5,82	4,70	3,82	2,68
			\bar{P}_{pac}	418	456	561	572	1358
VI	95	3,2	$v_{II} \cdot 10^4$	16,6	13,9	11,5	9,07	6,60
			\bar{P}_n	260	302	367	516	816
	105	3,2	$v_{II} \cdot 10^4$	319	381	460	584	660
			\bar{P}_{pac}	399	520	561	937	1081

* Размерность скорости моль/л·сек

Таблица 2 (продолжение)

Перекись	Температура, °С	$I_{II} \cdot 10^{-5}$, сек ⁻¹	v_{II}^* и \bar{P}	Концентрация инициатора, моль/л				
				0,1	0,075	0,05	0,025	0,01
VI	105	12,7	$v_{II} \cdot 10^4$	13,7	12,8	11,7	9,45	6,46
			\bar{P}_n	249	384	436	524	980
VII	95	3,43	$v_{II} \cdot 10^4$	7,32	6,21	5,40	4,28	2,34
			\bar{P}_n	400	430	560	625	1300
VIII	105	11,7	$v_{II} \cdot 10^4$	17,52	13,98	12,30	9,53	5,56
			\bar{P}_n	275	360	393	511	890
IX	95	3,44	$v_{II} \cdot 10^4$	7,44	6,54	5,56	4,53	3,23
			\bar{P}_n	359	412	479	834	1052
X	73,5	1,93	$v_{II} \cdot 10^4$	3,4	2,74	2,00	1,33	0,95
			\bar{P}_n	380	390	520	800	1110
XI	85	11,5	$v_{II} \cdot 10^4$	11,3	9,2	7,3	5,6	3,23
			\bar{P}_n	100	130	198	260	490
X	73,5	6,98	$v_{II} \cdot 10^4$	6,1	5,06	4,03	2,66	1,98
			\bar{P}_n	210	200	250	390	522
XI	85	19,7	$v_{II} \cdot 10^4$	16,7	12,0	9,29	7,60	4,21
			\bar{P}_n	98	120	160	193	380
XI	73,5	13,5	$v_{II} \cdot 10^4$	8,54	—	5,64	3,44	2,77
			\bar{P}_n	140	—	216	370	487
XI	85	39,7	$v_{II} \cdot 10^4$	19,0	—	14,4	10,7	8,1
			\bar{P}_n	102	—	136	180	257
			\bar{P}_{pac}	90	—	119	160	211

мономер при данной температуре, графическим путем в координатах

$$\frac{[I]}{P} - \frac{1}{\pi_n},$$

$$\frac{1}{1 - \pi_n}$$

(где π_n — величина константы передачи цепи через мономер, $[I]$ — концентрация инициатора) найдены значения константы передачи цепи через инициатор. Полученные результаты приведены в табл. 3. Как видно из табл. 3, для первых четырех представителей дитретичных бутилперэфиров имеет место значительная передача через инициатор. Начиная с прекиси V, для остальных представителей гомологического ряда и также для прекиси I при более низких температурах передача цепи через инициатор отсутствует; при высоких температурах величина константы передачи цепи

Таблица 3

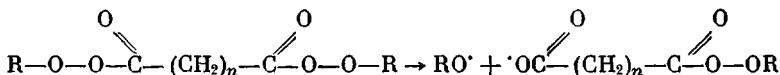
Величины констант передачи цепи через инициатор для дитретичных бутилперэфиров двухосновных алифатических кислот

Перэфир	π_i		Перэфир	π_i	
	95°	105°		95°	105°
I	0,0	0,017	V	0,0	0,059
II	0,024	0,096	VI	0,0	0,059
III	0,029	0,106	VII	0,0	0,059
IV	0,032	0,11	VIII	0,0	0,059

очень мала. Этот интересный экспериментальный результат зависимости величины константы передачи цепи через инициатор (π_i) от длины алифатического мостика между перекисными группами следует увязывать с возможностью внутримолекулярного индуцирования разложения второй перекисной группы диперекиси, связанной с циклизацией [10]. Для соединений II — IV такая внутримолекулярная циклизация с образованием четырех-, пяти- и шестичленных циклов вероятна, поэтому для этих соединений можно допустить два механизма индуцированного разложения — межмолекулярное индуцирование (передача цепи), характерное для диперекисных соединений определенной структуры. На возможность такой реакции при разложении некоторых перекисных структур указывалось ранее [10].

Таким образом, мы видим, что в случае диперекисных соединений кинетика полимеризации в стационарных условиях не может быть описана полностью, исходя из скорости разложения перекисных групп без учета их расположения.

Особый интерес представляет рассмотрение особенностей полимеризации при глубоких степенях превращения. Определяется это тем, что при инициировании полимеризации диперекисными соединениями следует считаться с образованием первичных радикалов двух типов по реакции:



При инициировании полимеризации радикалом, содержащим перекисную группу, образуется растущий полимерный радикал, который может превратиться либо в растущий бирадикал, либо в макромолекулу, содержащую перекисную группу. На рис. 3 приведены кривые изменения $[\eta]$ полистиролов, полученных при инициировании полимеризации дитретичными бутилперэфирами, в зависимости от глубины превращения. Из рис. 3 видно, что рост $[\eta]$ полимеров с глубиной значителен. Однако сравнение кривых для диперэфиров с аналогичной кривой для моноперэфира [11] указывает на то, что роль бирадикалов в процессе инициирования значительно меньшая, чем это следовало бы ожидать. Более определенные вы-

воды можно сделать, если проанализировать кривые молекулярновесового распределения (МВР) полистиролов, полученных на различных глубинах превращения. Фракционирование образцов полистиролов проводили методом дробного осаждения [12]. На рис. 4 приведены дифференциальные кривые МВР полистиролов, полученных при инициировании полимеризации I, IV и третичным бутилпербензоатом для сравнения. Как и следовало ожидать, при увеличении глубины конверсии наблюдается смещение кривых МВР в область более высоких $[\eta]$. Однако, как и для моноперекисных соединений, для рассмотренных нами диперекисей кривая МВР в начале и в конце процесса полимеризации является унимодальной. Унимодальный характер кривых МВР указывает на один и тот же механизм инициирования полимеризации на различных глубинах превращения. Это по сути исключает возможность образования полимерных молекул с перекисными группами в оптимальных количествах и увеличения средних длин полимерных цепей в результате разложения этих групп на глубоких стадиях

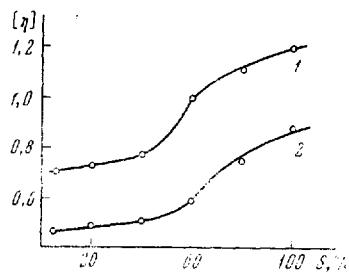


Рис. 3. Зависимость $[\eta]$ полистиролов от глубины превращения (S) мономера в полимер при 105° в присутствии II (1) и V (2)

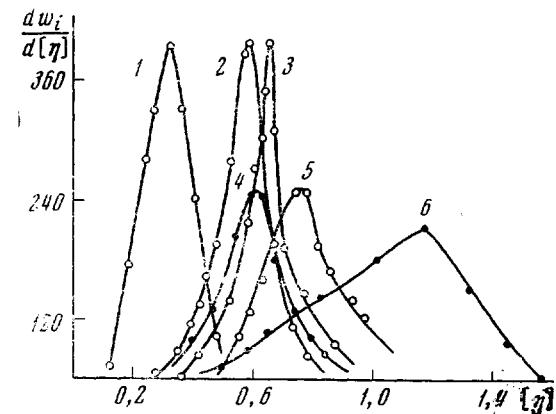


Рис. 4. Дифференциальные кривые МВР полистиролов, полученные в присутствии диперекисей:

1 — II; 2 — IV; 3 — третичного бутилпербензоата, глубина превращения 10%; 4 — II; 5 — IV; 6 — третичного бутилпербензоата, глубина превращения 100%

превращения. Смещение кривых МВР в область более высоких $[\eta]$ следует связывать, таким образом, с гель-эффектом и вторичными процессами передачи цепи через полимер [13]. Это подтверждается также узостью кривых МВР на глубоких стадиях превращения и отсутствием перекисных групп в полимерах при аналитическом определении после переосаждения.

Суммируя все сказанное выше, следует отметить, что симметричные диперекисные соединения, будучи эффективными инициаторами радикальной полимеризации, тем не менее не могут быть использованы для прямого синтеза блок- и привитых сополимеров. Подтверждает это также тот экспериментальный результат, что в полимерах, полученных в присутствии этих соединений, не найдены перекисные концевые группы. Такое поведение диперекисей объясняется тем, что при разложении одной из перекисных групп в результате декарбоксилирования образуется радикал, содержащий перекисную группу, и при присоединении к этому радикалу молекул мономера моделируется молекула длинноцепочечного моноперекисного соединения, перекисная группа которого характеризуется более высокой константой скорости термического разложения. Следовательно, в зависимости от длины метиленового мостика разложение второй перекисной группы или облегчается, или идет с одинаковой скоростью. Поэтому к концу полимеризационного процесса количество концевых перекисных групп в полимере будет настолько мало, что применение таких полимеров для инициирования полимеризации или блок-сополимеризации будет малоэффективным. В этом случае значительно более перспективным является при-

менение несимметричных диперекисных соединений с неэквивалентными по термической устойчивости перекисными группами [14], распадающимся по ступенчатому механизму, что и будет предметом другого сообщения.

Выводы

1. Изучена инициирующая активность ряда дитретичных бутилперефиров на основе гидроперекиси третичного бутила и алифатических диислот — пероксалата, сукцината, церглутарата, перадипината, перпимелината, персуберината, перазелайната, персебацината и некоторых представителей диацильных диперекисей — диацетилсукцината, диацетиладипината, диацетилсебацината, дикаприлилсукцината, дикаприлиладипината, дикаприлилсебацината — при полимеризации стирола в массе.

2. Сопоставление экспериментально определенных констант скорости термического разложения, скорости полимеризации, средних длин полимерных цепей и характера молекулярновесового распределения полистиролов, полученных в присутствии исследуемых диперекисей, позволило выяснить механизм инициирования полимеризации рассматриваемыми соединениями и показать неэффективность применения такого типа диперекисей для получения полимеров с перекисными концевыми группами.

Одесский государственный университет
им. И. И. Мечникова

Поступила в редакцию
21 X 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Цветков, Р. Ф. Марковская, Высокомолек. соед., **6**, 2051, 1964.
2. В. Д. Енальев, В. В. Зайцева, Ю. С. Садовский, Высокомолек. соед., **7**, 275, 1965.
3. Г. С. Колесников, Л. К. Яралов, Успехи химии, **34**, 454, 1965.
4. С. С. Иванчев, С. Г. Еригова, Доп. АН УРСР, серия Б, № 3, 243, 1967.
5. С. Г. Еригова, А. И. Присяжнюк, С. С. Иванчев, Ж. общ. химии, **38**, 2408, 1968.
6. V. R. Kokatnig, M. Jelling, J. Amer. Chem. Soc., **63**, 1432, 1941.
7. Ю. Н. Анисимов, С. С. Иванчев, А. И. Юрженко, Ж. аналит. химии, **38**, 113, 1965.
8. А. И. Галибей, А. И. Юрженко, С. С. Иванчев, Укр. химич. ж., **29**, 1282, 1963.
9. P. D. Bartlett, E. P. Benzing, R. E. Pincock, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1763, 1960.
10. H. E. De la Mare, F. F. Rust, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 2691, 1959.
11. С. С. Иванчев, А. И. Юрженко, Н. И. Соломко, Докл. АН СССР, **140**, 1079, 1961.
12. А. И. Шатеншнейдер, Ю. Н. Вырский, Н. А. Правикова, Определение молекулярных весов полимеров, изд-во «Химия», 1964, стр. 144.
13. M. S. Matheson, E. E. Aueg, E. B. Bevilacqua, J. Hart, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 700, 1951.
14. С. С. Иванчев, А. И. Присяжнюк, Докл. АН СССР, **179**, 858, 1968.

DIACYLPEROXIDES BASED ON ALIFATIC UNSUBSTITUTED ACIDS AS INITIATORS OF RADICAL POLYMERIZATION

S. G. Frigova, S. S. Ivanchev

Summary

Initiating activity of some di-tert-butyl esters based on tert-butyl-hydroperoxide and alifatic diacids (oxalic, succinic, glutaric, adipic, suberic, azelainic, sebacic) and of some diacyldiperoxides (diacetylsuccinate, adipate, sebacate, dicaprylylsuccinate, dicaprylladipate, dicaprylylsebacate) for polymerization of styrene in mass have been studied. Comparing thermal decomposition rate of initiator thermal decomposition with polymerization rates, molecular-weight distribution of the resulting polymers enables to clarify the mechanism of initiation and prove inefficiency of these diperoxides for preparation of polymers with end peroxide groups.