

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1972

УДК 541.64:547.582

**ПЕРЕКИСИ ТЕТРААЦИЛОВ  
КАК ИНИЦИATORЫ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

*Н. С. Цветков, Р. Ф. Марковская, Ю. А. Сапрыкин,  
В. Я. Жуковский*

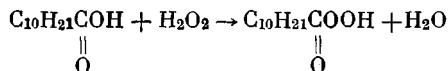
При термическом разложении бифункциональных перекисных соединений в полимеризующейся системе генерируются радикалы, содержащие перекисные связи, что приводит к образованию полимера с концевыми перекисными группами. В связи с этим диперекисные соединения могут с успехом использоваться для получения блок-сополимеров и в технологически важных процессах модификации полимеров. Однако в литературе существует сравнительно немного статей, посвященных синтезу [1—4] и физико-химическому исследованию этих соединений [5—7].

В данной работе описано получение и приведены физико-химические свойства диперекисей типа  $\text{RCOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOCR}$ , где  $n = 3—8$ ,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,

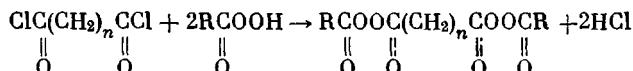


$(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ ,  $(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ . Изучена термическая устойчивость этих соединений в полимеризующей системе, а также кинетические закономерности и активационные параметры реакции полимеризации стирола.

Синтез и характеристика диперекисных соединений. Диперекиси получали взаимодействием соответствующих перекисей с дихлорангидридами алифатического ряда. Для синтеза перекисей использовали методику Паркера и сотр. [8], которая основана на взаимодействии жирных кислот с 50—100%-ным избытком перекиси водорода (90—97%).



Чистота перекисей, определяемая иодометрически, достигала 99%. Синтез диперекисных соединений проводили по следующей схеме:



Для связывания хлористого водорода в реакционную смесь вводили пиридин. Соотношение компонентов: перекись : дихлорангидрид : пиридин = 2 : 1 : 2. Раствор дихлорангидрида в абсолютном эфире охлаждали до 0° и прибавляли при интенсивном перемешивании растворенную в эфире перекись и пиридин. Температуру реакционной смеси поддерживали в пределах 0—5°. После слияния реагентов перемешивание продолжали около часа.

Очистку полученных перекисей проводили путем их перекристаллизации из смесей этанол — ацетон; чистота продукта — 96—99%. Синтезированные перекиси не взрывоопасны при нагревании, при трении и ударе.

Для идентификации полученных соединений производили определение процента активного кислорода, молекулярного веса  $M$ , температуры плавления  $T_{\text{пл}}$ , и были сняты ИК-спектры в различных растворителях. Так, полоса карбонильного поглощения у всех перекисей, снятых в  $\text{CCl}_4$ , расщепляется на две с частотами 1808—1812 и 1778—1782  $\text{cm}^{-1}$ . В табл. 1 представлены физико-химические константы перекисей. Видно, что с увеличением длины концевых радикалов в перекисях  $T_{\text{пл}}$  уменьшается. Например, ДП-6,6 плавится при 46—47°, а ДП-2,6, несмотря на меньший молекуляр-

ный вес, имеет  $T_{пл} > 64^\circ$ . Аналогичная корреляция между размерами концевых радикалов в молекуле перекиси и ее температурой плавления наблюдается при сравнении ДП-2,10 ( $T_{пл} = 86-87^\circ$ ) и ДП-11,10 ( $T_{пл} = 67-68^\circ$ ). Криоскопическим методом в растворах диперекисей в бензоле были определены их молекулярные веса, которые хорошо совпадают с расчетными значениями (табл. 1).

**Кинетика и механизм распада диперекисей в стироле и полистироле.** Термический распад диперекисей в среде полимеризующегося стирола, а также в твердом полистироле, в интервале

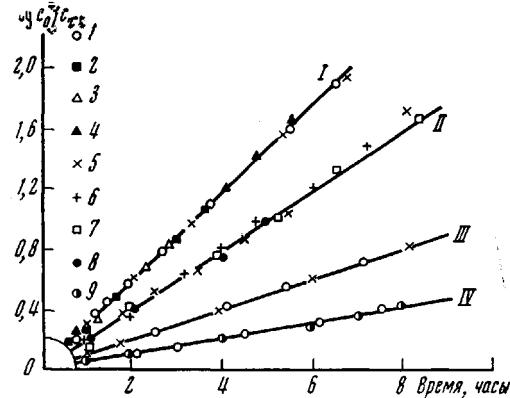


Рис. 1

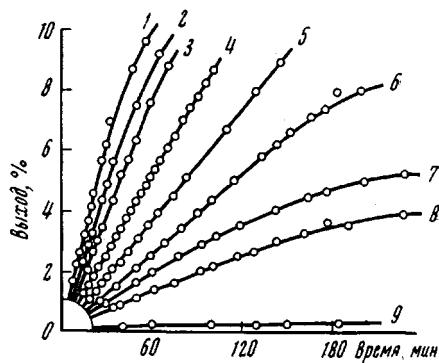


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика термического распада в стироле ДП-6,6; ДП-11,7 и ДП-11,5 (I); ДП-2,10 и ДП-2,6 (II); ДП-2,6 (III, IV) и ДП-2,8 (IV) при  $c = 1,0$  (I, 6, 8); 0,1 (2, 4, 5, 7, 9);  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л (3) при 80 (I), (II); 75 (III) и 70° (IV)

Рис. 2. Зависимость выхода полистирола от времени полимеризации при концентрации ДП-11,7:  $1 \cdot 10^{-1}$  (1);  $5 \cdot 10^{-2}$  (2);  $2,5 \cdot 10^{-2}$  (3);  $1,25 \cdot 10^{-2}$  (4);  $6,25 \cdot 10^{-3}$  (5);  $3,12 \cdot 10^{-3}$  (6);  $1,56 \cdot 10^{-3}$  (7);  $7,81 \cdot 10^{-4}$  (8) и 0 моль/л (9)

температур 60—80° изучали, используя иодометрический метод анализа. Изучение влияния стирола на иодометрическое определение перекиси показало, что максимально используемое количество стирола занижает процентное содержание активного кислорода не более, чем на 2—3 относительных процента. На рис. 1 показаны кинетические кривые термического распада диперекисных соединений в стироле. На протяжении всего процесса сохраняется механизм реакции первого порядка. Превращение стирола в полистирол, сопровождающееся сильным увеличением вязкости среды, не влияет на константу скорости термического распада всех изученных перекисей. Даже в твердом полимере распад происходит с той же самой константой скорости. Численные значения констант скорости

Таблица 1

Характеристика синтезированных перекисей

Формулы перекиси	Условные обозначения	Мол. вес		$T_{пл.}^\circ\text{C}$	Активный кислород, %	Выход перекиси, %
		вычислено	найдено			
$\text{CH}_3\text{COOOOC(CH}_2)_4\text{COOOOCCH}_3$	ДП-2,6	262	270	64—65	98,6	78
$\text{CH}_3\text{COOOOC(CH}_2)_7\text{COOOOCCH}_3$	ДП-2,9	304	310	51—52	98,2	89
$\text{CH}_3\text{COOOOC(CH}_2)_8\text{COOOOCCH}_3$	ДП-2,10	318	317	86—87	98,9	82
разлагаются						
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOOOC(CH}_2)_4\text{COOOOC(CH}_2)_4\text{CH}_3$	ДП-6,6	374	373	46—47	97,8	90
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{COOOOC(CH}_2)_3\text{COOOOC(CH}_2)_6\text{CH}_3$	ДП-11,5	500	502	46—47	96,2	87
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{COOOOC(CH}_2)_6\text{COOOOC(CH}_2)_6\text{CH}_3$	ДП-11,7	528	524	49—49,5	98,0	82
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{COOOOC(CH}_2)_7\text{COOOOC(CH}_2)_6\text{CH}_3$	ДП-11,9	556	567	44,5—45	98,4	86
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{COOOOC(CH}_2)_8\text{COOOOC(CH}_2)_6\text{CH}_3$	ДП-11,10	570	582	67—68	98,6	87
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOOOC(CH}_2)_8\text{COOOOC(CH}_2)_4\text{CH}_3$	ДП-6,10	430	—	—	99,1	76

термического распада ДП-5,11; ДП-7,11; ДП-10,11; ДП-6,6 практически одинаковы и равны  $19,3 \cdot 10^{-5}$  сек $^{-1}$ . Таким образом, увеличение количества метиленовых групп между перекисными связями от 3 до 8 не оказывает существенного влияния на термическую устойчивость О—О-связей. Однако размер концевых углеводородных радикалов в диперекисях ациллов имеет значительное влияние на константу их термического распада. Уменьшение длины концевого радикала приводит к повышению стабильности перекисной связи. Например, значение константы скорости распада ДП-2,6 при 80° в стироле равно  $12,3 \cdot 10^{-5}$  сек $^{-1}$ , тогда как для ДП-6,6 —  $19,3 \cdot 10^{-5}$  сек $^{-1}$ .

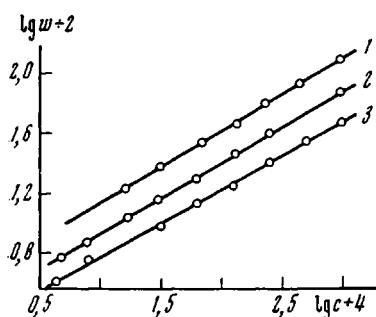


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации стирола от концентрации ДП-11,7 при 75 (1); 70 (2) и 65° (3)

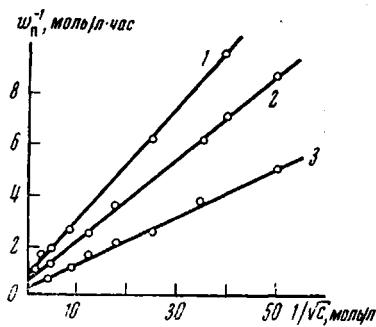


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость обратной величины скорости полимеризации стирола от корня квадратного из обратной величины концентрации для ДП-11,5 при 65 (1), 70 (2) и 75° (3)

Эффективная энергия активации распада диперекисей в стироле почти не зависит от их структуры и находится в пределах 28—30 ккал/моль. Исследование реакции разложения диперекисей при различных начальных концентрациях  $(1,0—2,0) \cdot 10^{-3}$  моль/л подтвердило, что изменение исходного содержания перекисей в реакционной смеси не оказывает влияния на константу скорости, и их разложение в полимеризующейся среде происходит аналогично распаду полиперекисей ациллов, изученных ранее [9—11].

В [12—14] описаны закономерности процесса полимеризации стирола в присутствии полимерных перекисей двухосновных алифатических кислот. Эти инициаторы обладают рядом особенностей, которые не свойственны обычным мономерным ацильным перекисям типа перекиси диацетила. Представляло интерес исследовать закономерности полимеризации стирола на начальной стадии процесса, возбуждаемого диперекисями тетраациллов, которые в известной мере занимают промежуточное положение между указанными двумя типами инициаторов. Полимеризацию стирола изучали в гомогенной смеси при различных температурах и исходных концентрациях инициатора. На начальной стадии полимеризации стирола в присутствии различных бифункциональных перекисей кинетические кривые, отражающие зависимость глубины полимеризации от времени, имеют между собой заметное сходство. Кинетические кривые полимеризации в присутствии ДП-11,7 приведены на рис. 2, откуда следует, что по мере протекания реакции полимеризации происходит закономерное снижение скорости превращения стирола в полимер. Замедление полимеризационного процесса во времени особенно заметно при малых концентрациях инициатора. Однако, как видно из рис. 2, на начальной стадии полимеризации скорость процесса может быть принята постоянной. По наклону кривых на том участке  $s = f(r)$  рассчитаны скорости началь-

ной стадии конверсии мономера. Зависимость скорости превращения стирола от концентрации инициатора в логарифмических координатах имеет линейный характер (рис. 3). Наклон прямых соответствует порядку реакции полимеризации стирола по инициатору, который в данном случае изменяется в пределах 0,43—0,50. Уменьшение порядка реакции обусловлено заметным участием первичных радикалов в обрыве кинетических цепей. Поэтому для расчета суммарных констант полимеризации использовали метод, описанный в работе [15].

Численные значения констант находили графически, используя зависимость

$$\frac{1}{w_n} = f\left(\frac{1}{\sqrt{c_n}}\right),$$

где  $w_n$  — скорость полимеризации,  $c_n$  — концентрация инициатора. При применении в качестве инициатора ДП-11,5 такая зависимость приведена на рис. 4. Видно, что экспериментальные точки в пределах ошибки опыта укладываются на прямые в соответствии с уравнением

$$\frac{1}{w_n} = \frac{k_0^{0.5}}{k_p k_i^{0.5} [M]} \cdot \frac{1}{\sqrt{c_n}} + \frac{k_0}{k_p k_i [M]^2}. \quad (1)$$

Первый член в правой части уравнения характеризует значение суммарной константы полимеризации, а наличие второго слагаемого обусловлено реакциями обрыва кинетических цепей на первичных радикалах ( $k_i$  — константа скорости взаимодействия первичного радикала с мономером). Аналогичные данные получены для полимеризации стирола, возбуждаемой другими изученными перекисями тетраацилов. Значения коэффициентов уравнения (1) для исследованных инициаторов в интервале температур 65—75° приведены в табл. 2.

Таблица 2

Кинетические параметры полимеризации стирола, инициированной диперекисями

Перекиси	T, °C	$\frac{k_n}{\text{моль}^{0.5} \cdot \text{час}}$	$E_a, \text{ккал/моль}$	Порядок по инициатору	$\frac{k_0}{k_p k_i}$
ДП-11,5	65	0,527	20,4	0,43	41
	70	0,710		0,45	24
	75	1,25		0,46	14
ДП-11,7	65	0,569	20,8	0,45	28
	70	0,833		0,46	17
	75	1,35		0,47	10
ДП-11,9	65	0,606	20,4	0,46	21
	70	0,890		0,47	10
	75	1,36		0,48	6,8
ДП-11,10	65	0,641	20,1	0,47	17
	70	0,943		0,48	6,8
	75	1,44		0,49	3,4
ДП-6,6	65	0,590	20,8	0,45	17
	70	0,805		0,48	10
	75	1,29		0,48	5,1
ДП-2,9	65	0,445	21,1	0,44	38
	70	0,671		0,45	8,6
	75	0,903		0,47	3,4
ДП-2,10	65	0,461	21,1	0,45	35
	70	0,702		0,46	6,9
	75	0,985		0,47	3,4

Из этой таблицы видно, что увеличение числа метиленовых групп между перекисными связями в диперекисях приводит к небольшому возрастанию суммарной константы скорости полимеризационного процесса  $\left( k_{\text{п}} = \frac{k_{\text{р}} k_{\text{и}}^{0,5}}{k_0^{0,5}} \right)$ , возбуждаемого этим инициатором. Изменение значений суммарных констант скоростей полимеризации в присутствии диперекисей коррелирует с различной долей участия первичных радикалов, генерируемых этими инициаторами, в реакции обрыва растущих полимерных цепей. При переходе от ДП-11,10 к ДП-11,5 увеличивается доля первичных радикалов, на которых происходит обрыв реакционных цепей. Этот вывод хорошо согласуется с найденными значениями порядка реакций по инициатору и со значениями констант  $k_0 / k_{\text{р}} k_{\text{i}}$  (табл. 2). С уменьшением температуры полимеризации увеличивается доля обрыва реакционных цепей на первичных радикалах, поскольку отношение  $k_0 / k_{\text{р}} k_{\text{i}}$  с понижением температуры увеличивается. Удельная скорость полимеризации стирола в присутствии ДП-2,10 ниже, чем в случае ДП-11,10. Это можно объяснить различной термической устойчивостью перекисных групп в рассматриваемых перекисях. Например, константа скорости термического распада ДП-2,10 в стироле при  $70^\circ$  равна  $3,54 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$ , а для ДП-11,10 при той же температуре —  $6,12 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$ . Увеличение константы скорости термического распада перекиси приводит в данном случае к возрастанию суммарной скорости полимеризационного процесса. Используя значения суммарных констант скоростей на начальных стадиях полимеризации стирола при различных температурах, рассчитаны эффективные энергии активации  $E_a$  полимеризационного процесса (табл. 2), которые для приведенных перекисей имеют значения в интервале 20,1—21,1 ккал/моль.

### Выводы

- Синтезирован ряд диперекисей тетраацилов и определены их физико-химические параметры.
- Изучены кинетика и механизм термического распада диперекисей ацилов в полимеризующейся среде. Установлено, что все исследованные перекиси в стироле распадаются гомолитически по мономолекулярному механизму. Константы распада практически не зависят от количества метиленовых групп, заключенных в молекуле между перекисными связями, однако увеличение длины концевых углеводородных радикалов приводит к значительному повышению численного значения константы скорости реакции распада.
- Исследована кинетика начальной стадии полимеризации стирола в присутствии бифункциональных перекисей. Суммарные константы процесса полимеризации заметно зависят от вида перекиси, а значения эффективной энергии активации процесса находятся в узких пределах 20,1—21,1 ккал/моль. Обнаружено наличие участия первичных радикалов в обрыве реакционных цепей.

Львовский государственный  
университет им. И. Я. Франко

Поступила в редакцию  
11 II 1971

### ЛИТЕРАТУРА

- С. Г. Еригова, А. И. Присяжнюк, С. С. Иванчев, Ж. общ. химии, 38, 2416, 1968.
- Ю. А. Ольдекоп, Г. С. Былина, М. С. Матвеенцева, Ж. органич. химии, 4, 585, 1968.
- Т. И. Юрженко, В. А. Федорова, Ж. органич. химии, 1, 688, 1965.
- G. Schroeder, R. Lombard, Bull. Soc. chim., 1964, 1603.
- А. И. Севченко, И. П. Зятьков, Ю. А. Ольдекоп, Г. С. Былина, М. М. Зубарева, М. С. Матвеенцева, Л. П. Сугания, Ж. прикл. спектроскопии, 11, 1062, 1969.

6. А. И. Присяжнюк, С. С. Иванчев, Высокомолек. соед., А12, 450, 1970.
  7. Р. D. Bartlett, L. B. Gorter, J. Amer. Chem. Soc., 85, 1864, 1963.
  8. W. E. Parker, C. Ricciuti, C. L. Ogg, D. Swern, J. Amer. Chem. Soc., 77, 4037, 1965.
  9. Н. С. Цветков, Р. Ф. Марковская, Высокомолек. соед., 8, 1299, 1966.
  10. Н. С. Цветков, Р. Ф. Марковская, А. А. Сорокин, Высокомолек. соед., Б11, 519, 1969.
  11. Н. С. Цветков, Р. Ф. Марковская, В. М. Лукьянен, Европ. Polymer J., 5, 489, 1969.
  12. Н. С. Цветков, Р. Ф. Марковская, Высокомолек. соед., 6, 2051, 1964.
  13. Н. С. Цветков, Р. Ф. Марковская, Высокомолек. соед., 7, 169, 1965.
  14. Н. С. Цветков, Е. С. Белецкая, Укр. химич. ж., 33, 380, 1967.
  15. Н. С. Цветков, Е. С. Белецкая, А. П. Бондарчук, Сб. Карбоценные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 131.
- 

## TETRACYL PEROXIDES AS INITIATORS OF RADICAL POLYMERIZATION

*N. S. Tsvetkov, R. F. Markovskaya, Yu. A. Saprykin,  
V. Ya. Zhukovskii*

### Summary

Peroxides of the type  $\text{RC(O)OOC(O)}(\text{CH}_2)_n\text{C(O)OOC(O)R}$ , where  $n$  varies from 3 to 8 and  $\text{R} = \text{CH}_3, (\text{CH}_2)_2\text{CH}_3, (\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ , have been synthesized and their physico-chemical parameters have been determined. It has been found that decomposition of various diperoxides during bulk polymerization of styrene and in solid polymer occurs by the monomolecular mechanism. The thermal decomposition constant is practically independent of the number of methylene groups between the peroxide links, but increase in the length of the end hydrocarbon radicals leads to a much larger numerical value of the rate constant of the decomposition reaction. The overall constant of the polymerization process depends appreciably on the kind of peroxide; the values of the apparent activation energy lie within 20.1–21.1 Kcal/mole. The primary radicals are shown to participate in the termination of the reaction chains.

---