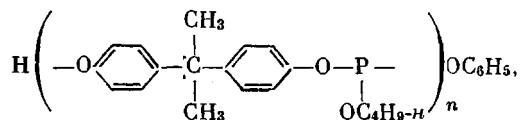


КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОПЕРЕКИСИ КУМОЛА С ПОЛИФОСФИТОМ

*Д. Г. Победимский, Э. Г. Чеботарева, В. Х. Кадырова,
Н. С. Колюбакина, Н. А. Мукменева, П. А. Кирпичников*

Полимерные эфиры фосфористой кислоты, обладающие рядом преимуществ перед мономерными фосфитами, широко рекомендуют для стабилизации полимеров [1]. Однако их химические свойства, способные проявляться при ингибиционной термоокислительной деструкции, изучены недостаточно. С этих позиций важным является изучение реакций полифосфитов с гидроперекисями. Помимо чисто практического значения такое изучение интересно как кинетическое исследование реакционной способности полимерных эфиров фосфористой кислоты.

Кинетику реакций полифосфита с гидроперекисью кумола исследовали в бензоле при 10–50° путем определения убыли концентрации гидроперекиси по ходу реакции полярографическим методом [2]. Полярограммы снимали на полярографе марки ОН-102 на ртутьно-капельном электроде с константой капилляра 1,87 $m^2/3 \text{ сек}^{-0.5}$, в этанол-бензольных растворах LiCl (0,3 моль/л) при постоянной температуре, в атмосфере инертного газа. В работе был использован полифосфит (ПФ) на основе дифенилолпропана и дифенилбутилфосфита формулы



который имел следующие характеристики: P^3 9,28; 9,32%; кислотное число — 0; мол. вес (эбулиоскопически) 1425.

В процессе исследований было показано, что при мольных соотношениях ПФ / гидроперекись кумола (ГПК) = 1 : 5 или 1 : 8, начальная концентрация гидроперекиси уменьшалась соответственно на 80 и 50% (содержание ГПК в реакционной смеси анализировали при 20° через 24 часа после начала реакции). Это означает, во-первых, что молекула ПФ включает четыре мономерных звена с атомом трехвалентного фосфора и, во-вторых, что реакция ГПК с ПФ идет в стехиометрическом отношении 1 : 1, т. е. на каждое мономерное звено ПФ расходуется одна молекула ГПК, как и в случае мономерных фосфитов [3]. Взаимодействие ПФ и ГПК подчиняется закономерностям реакции второго порядка (рис. 1); константа скорости реакции второго порядка равна при 10° $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$, при этом k_0 оставалась постоянной при 10⁴-кратном изменении скорости реакции, что указывает на отсутствие кинетических цепей. В случае 80-кратного избытка ПФ (на мономерное звено), т. е. в условиях псевдомономолекулярного режима реакции результаты полярографического определения укладываются на прямую в координатах $\lg [\text{ГПК}]$ — время, из наклона которой можно найти значение k_0 .

Приведенные на рис. 2 данные показывают, что реакция ПФ с ГПК в бензоле характеризуется первым порядком по отношению к каждому из компонентов; в этом случае $k_0 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ (при 10°). В интервале 10–50° хорошо выполняется уравнение Аррениуса, и температурная зависимость константы k_0 скорости реакции ПФ с ГПК имеет вид

$$k_0 = 1 \cdot 10^8 \exp (-12900 / RT), \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$$

Рис. 1. Кинетическая кривая убыли концентрации ГПК (1) и зависимость обратной концентрации ГПК от времени (2) при 40° ; $[ГПК]_0 = 0,5 \cdot 10^{-1}$ моль/л; $[ПФ] = 0,5 \cdot 10^{-1}$ осново-моль/л

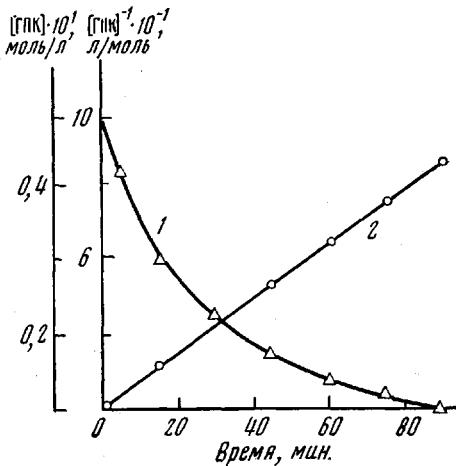


Рис. 2. Экспоненциальный спад концентрации ГПК во времени (1) и его полулогарифмическая аноморфоза (2) при 40° ; $[ГПК]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[ПФ] = 1,6 \cdot 10^{-1}$ осново-моль/л

Рис. 3. Температурная зависимость константы скорости реакции ПФ с ГПК в бензоле

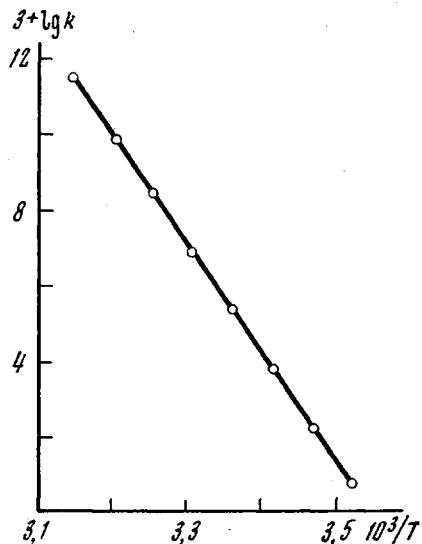
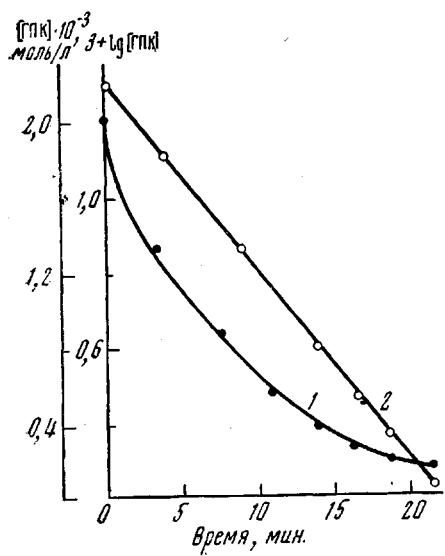


Рис. 2

Рис. 3

Из представленной на рис. 3 полулогарифмической зависимости экспериментально найденных значений k от обратных величин абсолютной температуры видно, что, как и в случае простых фосфитов, реакция гидроперекиси с полифосфитом характеризуется низкой энергией активации $\sim 12,9$ ккал/моль. Это, по-видимому, может быть обусловлено окислительно-восстановительным характером [4] исследованной реакции.

Выводы

Показано, что полифосфит реагирует с гидроперекисью кумола в бензоле при $10\text{--}50^\circ$; реакция имеет второй порядок (первые по исходным компонентам) и энергию активации $12,9$ ккал/моль.

Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
30 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Кирпичников, Н. А. Мукменева, Сб. Старение и стабилизация полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 168.
2. П. А. Кирпичников, Н. С. Колюбакина, К. С. Минскер, Н. А. Мукменева, Э. Г. Чеботарёва, Ж. аналит. химии, 23, 1582, 1968.
3. Д. Г. Победимский, А. Л. Бучаченко, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 1181.
4. Д. Г. Победимский, Успехи химии, 40, 254, 1971.

УДК 541.64:547.1'13

ИНИЦИРОВАНИЕ ВИНИЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СМЕШАННЫМИ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ В ПРИСУТСТВИИ НАТРИЙБОРГИДРИДА

В. А. Соколова, С. Ф. Жильцов, А. В. Рябов

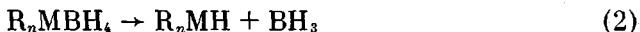
Для возбуждения процесса полимеризации используют бинарные системы, одним из компонентов которых является металлоорганическое соединение [1]. В качестве второго компонента используют соли переходных металлов, органические перекиси или кислород. Взаимодействие составляющих системы между собой ведет к возникновению активных центров, обусловливающих полимеризацию ненасыщенных соединений.

В данной работе исследована инициирующая способность неизученной ранее системы, включающей смешанное металлоорганическое соединение и натрийборгидрид, при полимеризации виниловых мономеров.

В модельных условиях показано [2], что в основе взаимодействия реагента Гриньяра с натрийборгидридом лежит реакция обмена



Взаимодействие смешанных соединений кремния [3], олова [4], свинца [5] и ртути [6] с натрийборгидридом сопровождается образованием соответствующих гидридов типа R_nMH ($M = Si, Sn, Pb$) и RMH ($M = Hg$), которые для свинца [7] и ртути [6] являются термически нестабильными. При этом предполагается, что реакция протекает, как и в случае магнийорганического соединения, через стадию образования боргидридного производного



В связи с этим следовало предположить, что возбудителем полимеризации может служить, с одной стороны, боргидридное производное, образующееся по реакции типа (1), с другой — гидридное соединение (R_nMH) или, наконец, оба соединения. Для выяснения механизма инициирования были использованы системы, состоящие из натрийборгидрида и смешанного органического соединения ртути, таллия, кремния, олова и свинца.

На рис. 1, а приведены кинетические кривые полимеризации, метилметакрилата (ММА) в массе под действием системы $RHgCl - NaBH_4$. Природа алкильной группы мало влияет на начальную скорость полимеризации. Указанные хлориды алкилртути в отсутствие натрийборгидрида и чистый натрийборгидрид не вызывают полимеризацию MMA в этих условиях.

Система $iso-C_3H_7HgCl - NaBH_4$ менее активна при полимеризации стирола и акрилонитрила (АН). Начальные скорости (% превращений в минуту) при 50° составили 0,007 и 0,004 для стирола и АН соответственно.