

**ОБ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ
КАРБМЕТОКСИЗАМЕЩЕННЫХ ДИАЦИЛПЕРЕКИСЕЙ В ПРОЦЕССЕ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

**A. И. Шрейберт, С. П. Золотухин, Е. К. Старостин,
Б. А. Головин, Г. И. Никишин**

Известно [1], что скорость полимеризации стирола и ММА, инициированной перекисями ацилов, зависит от длины углеродной цепи молекулы инициатора.

В данной работе изучена инициирующая активность ω -карбметоксизамещенных диацилперекисей $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOCH}_3$ ($n=3, 4, 6, 8$) в процессе полимеризации ММА.

Установлено, что скорость полимеризации линейно связана с корнем квадратным от концентрации инициатора. Это позволяет использовать для обработки экспериментальных данных зависимость [2]

$$w = k_i \frac{k_p}{k_0^{1/2}} [\text{I}]^{1/2} [\text{M}]$$

В табл. 1 приведены константы скорости инициирования, полимеризации и энергии активации. Как видно, с увеличением углеродной цепи карбметоксидацилперекисей их инициирующая активность уменьшается. Этую

Таблица 1

Кинетические параметры термораспада ω -карбметоксизамещенных диацилперекисей и процесса инициирования ими полимеризации

Шифр перекиси	Формула	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	d_4^{20}	Термораспад*		Полимеризация			$E_{\text{акт}}, \text{ккал/моль}$	
				$k_{\text{расп}} \cdot 10^5, \text{сек}^{-1}$		$E_{\text{расп}}, \text{ккал/моль}$	$k_i \cdot 10^6, \text{сек}^{-1}$	$E_{\text{акт}}, \text{ккал/моль}$		
				70°	80°					
I	$[\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_3\text{CO}-]_2$	13	1,1941	3,10	5,24	33,7	4,42	1,32	0,37	27,2
II	$[\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-]_2$	-3	1,1318	4,90	16,30	29,8	3,80	0,86	0,20	31,2
III	$[\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_6\text{C}-\text{O}-]_2$	10	1,0890	7,20	20,70	28,8	1,74	0,56	0,14	29,5
IV	$[\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_8\text{C}-\text{O}-]_2$	24	-	7,40	22,0	23,0	0,79	0,19	0,05	32,2

* Разложение перекисей проводилось в бензole; концентрация перекиси — 0,075 моль/л.

Таблица 2

Основные продукты термического разложения ω -карбметоксизамещенных диацильных перекисей в уксусной кислоте *

Перекись	Продукты разложения, моль/моль перекиси				Перекись	Продукты разложения, моль/моль перекиси			
	CO_2	RCOOH^{**}	RH	$\text{R}-\text{R}$		CO_2	RCOOH^{**}	RH	$\text{R}-\text{R}$
I	1,56	0,39	0,31	0,33	III	0,76	1,22	0,75	Следы
II	1,52	0,42	0,92	0,18	IV	0,32	1,67	0,20	Следы

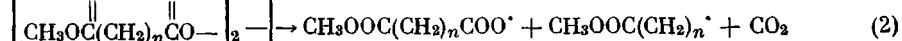
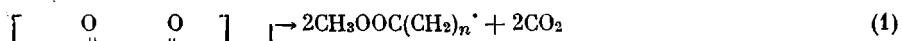
* Концентрация перекиси 0,075 моль/л. ** $\text{R}=\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_n$.

характеристику обычно связывают со скоростью генерирования свободных радикалов из перекиси и эффективностью инициирования [3]: $k_i = 2f \cdot k_{\text{расп}}$, где f — эффективность инициирования, $k_{\text{расп}}$ — константа скорости термического распада инициатора.

Для карбометоксизамещенных диацилперекисей $k_{\text{расп}}$ и соответствующая энергия активации возрастают с увеличением углеродной цепи молекулы перекиси (табл. 1). Следовательно, в рассматриваемом ряду имеет место обратная зависимость $k_{\text{расп}}$ и k_i от числа углеродных атомов в перекисях.

Очевидно, в данном случае определяющую роль в процессе полимеризации играет не скорость термического разложения перекиси, а активность образующихся при этом свободных радикалов.

Распад исследуемых диацильных перекисей может протекать по следующим схемам:



Из данных по составу и соотношению продуктов термораспада (табл. 2) можно сделать вывод об изменении механизма гомолитического разложения рассматриваемых инициаторов при возрастании n от 3 до 8.

Для перекисей I и II гомолитический распад преимущественно протекает по схеме (1), тогда как для более высокомолекулярных перекисей III и IV преобладает распад с образованием ацилоксирадикалов.

Таким образом, большую инициирующую активность перекисей I и II следует отнести за счет более высокой реакционной способности генерируемых из них алкильных радикалов по сравнению с оксицильными, которые в основном образуются из перекисей III и IV.

Экспериментальная часть

Изучение скорости полимеризации проводили дилатометрическим методом в масле при 50, 60 и 70°. Температуру поддерживали с точностью $\pm 0,05^{\circ}$. ММА промывали раствором соды, сушили и дважды перегоняли в вакууме. Т. кип. 100°, n_D^{20} 1,4150, d_4^{20} 0,9364. Исходные перекиси получали по методике [4]. Их свойства приведены в табл. 1. Перекиси содержали 99% основного вещества по активному кислороду.

Очистку от кислорода проводили обычным способом в вакууме (10^{-2} тор) с промыванием системы очищенным азотом.

Институт органической
химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР
Волгоградский политехнический
институт

Поступила в редакцию
25 XII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Галибей, С. С. Иванчев, А. И. Юрженко, Высокомолек. соед., 7, 1746, 1965.
2. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 15.
3. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 34.
4. Б. А. Головин, Диссертация, 1971.