

УДК 541(64+459):547.538.141

**АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
С ТРЕТ.АЛКИЛЬНЫМ РАДИКАЛОМ
КАК ИНИЦИATORЫ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА**

*P. V. Кучер, A. A. Турковский, H. B. Дзумедзе,
B. A. Тамко*

Исследована инициирующая способность диалкиламинометил-трет.алкилперекисей при полимеризации стирола в массе. Обнаружено, что диалкиламинометоксирадикал, образующийся первоначально при распаде инициаторов, не принимает участия в реакции зарождения полимерных цепей. Показано, что природа трет.алкильного радикала значительно влияет на инициирующую способность перекисей. Изучена термическая устойчивость данных перекисей в стироле в присутствии ингибитора.

В литературе имеются работы по исследованию инициирующей активности перекисных соединений общего вида $\text{Ar}-\text{NH}-\text{CO}-\text{OOR}$ [1] и $\text{N}-\text{CH}_2-\text{OO}-\text{R}$ [2–4], где R – кумильный или трет.бутильный радикал, Ar – фенил- или нафтилрадикал.

Цель настоящей работы – изучение закономерностей инициирующей способности азотсодержащих перекисей с трет.алкильным радикалом при полимеризации стирола и выяснение механизма инициирования перекисями данного типа. Были изучены следующие перекисные соединения: диэтиламинометил-трет.бутилперекись (I), N-пиперидинометил-трет.бутилперекись (II), диметиламинометил-трет.бутилперекись (III), дизопропиламинометил-трет.амилоперекись (IV), диметиламинометил-трет.амилперекись (V). Результаты по исследованию кинетики полимеризации стирола в массе в присутствии перекисей I–V и скорость полимеризации с учетом термополимеризации стирола при данной температуре приведены в таблице.

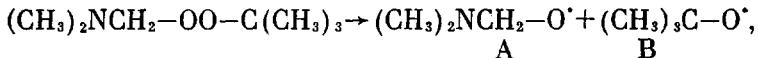
Видно, что константы скорости инициирования реакций полимеризации k_i , рассчитанные через среднюю степень полимеризации \bar{P} , хорошо согласуются с константами скорости инициирования k'_i , найденными по времени индукционного периода в присутствии ингибитора тетрахлорхинона ($4 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Число оборванных реакционных цепей на одной молекуле ингибитора равно 0,5 [5]. Следует также отметить, что константы скорости инициирования полимеризации в присутствии перекисей с трет.амильным радикалом в несколько раз больше соответствующих величин при инициировании перекисями с трет.бутильным радикалом. Кроме того, нами были рассчитаны константы скорости инициирования реакции полимеризации k''_i из кинетического уравнения для инициированной радикальной полимеризации [6].

Численные значения соотношения констант скоростей роста и обрыва полимерных цепей k_p/k_o при полимеризации стирола в присутствии перекисей I–III, найденные графическим путем из зависимости $1/\bar{P}$ от $w/[M]^2$ для температур 90, 100 и 110° (рис. 1), равны $0,198 \cdot 10^{-2}$; $0,291 \cdot 10^{-2}$; $0,447 \cdot 10^{-2}$ соответственно.

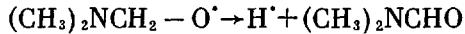
Кинетические параметры полимеризации стирола на перекисях I—V в присутствии α -нафтиламина (глубина полимеризации 12%)

Перекись	T, °C	$v \cdot 10^4$ (моль/л·сек) при концентрации инициатора, моль/л					\bar{P}	$k \cdot 10^4$, сек $^{-1}$				E_{ii}	E_{ii}	T, °C	$k_{\text{расп}} \cdot 10^4$, сек $^{-1}$	$E_{\text{расп}}$, ккал/моль
		0,0174	0,0087	0,0044	0,00218	0,00109		0,0174	k_{ii}	k'_{ii}	k''_{ii}	k'''_{ii}				
I	90	0,88	0,67	0,53	0,37	0,22	1950	3,34	3,51	3,34	4,36	—	—	110	0,41	31,6
	100	1,61	1,01	0,73	0,56	0,36	1450	7,95	7,82	7,89	7,01	27,6	19,5	120	1,35	
	110	3,42	2,23	1,31	0,92	0,59	1020	23,61	26,68	23,64	19,0	—	—	130	3,26	
II	90	1,31	—	—	—	—	—	—	8,51	7,48	—	—	—	110	0,55	31,2
	100	2,43	1,52	1,14	0,84	0,62	1090	16,21	19,98	17,98	17,1	27,4	19,3	120	2,66	
	110	4,99	—	—	—	—	—	—	52,15	50,05	—	—	—	130	4,16	
III	90	1,18	—	—	—	—	—	—	7,31	6,07	—	—	—	110	0,55	32,4
	100	2,35	1,59	1,11	0,76	0,52	1190	14,47	16,49	16,81	13,1	28,0	20,1	120	1,9	
	110	4,86	—	—	—	—	—	—	53,82	47,87	—	—	—	130	4,76	
IV	90	1,59	—	—	—	—	—	—	12,54	11,01	—	—	—	110	0,39	31,6
	100	3,16	2,13	1,64	1,28	0,72	870	31,51	37,02	30,41	32,0	27,4	19,8	120	1,21	
	110	6,33	—	—	—	—	—	—	91,15	81,25	—	—	—	130	3,0	
V	90	1,61	—	—	—	—	—	—	11,46	11,20	—	—	—	110	0,49	31,2
	100	3,26	2,29	1,66	1,31	0,97	890	31,82	38,61	32,33	38,4	27,8	19,9	120	1,19	
	110	6,48	—	—	—	—	—	—	94,83	85,12	—	—	—	130	3,76	

Как было показано [7], при распаде перекиси III в этилбензоле (протонодонорный растворитель) образуется ДМФА, трет.бутанол и газообразный водород. Если первоначально III распадается по схеме



то, очевидно, водород выделяется при изомеризации радикала A, который не может участвовать в образовании соответствующего спирта $(CH_3)_2NCH_2OH$ [7]



Из приведенного выше следует, что при распаде перекиси III (аналогию можно провести и на азотсодержащие перекиси I, II) образуется один первичный реакционноспособный трет.бутооксирадикал, который и принимает участие в зарождении полимерных цепей.

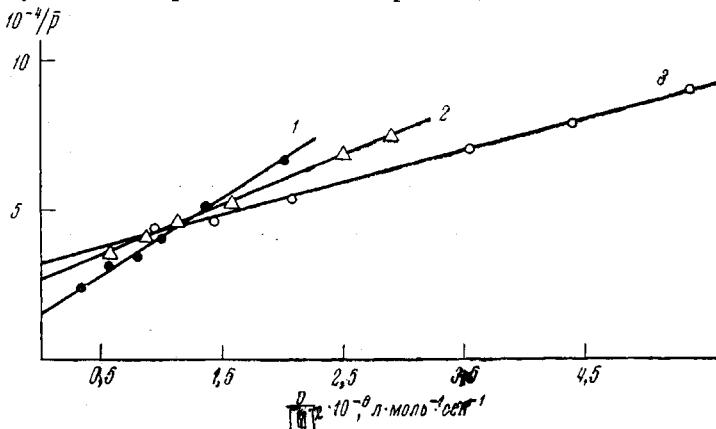


Рис. 1. Зависимость $1/P$ от $v/[M]^2$ при полимеризации стирола в присутствии перекиси I при 90° (1), 100° (2) и 110° (3)

При распаде перекиси V в этилбензоле кроме ДМФА, водорода и соответствующего третичного спирта образуются ацетон, метан и этан. Это означает, что трет.пентаоксирадикал претерпевает β-расщепление с образованием ацетона, этильного и метильного радикалов, которые могут также принимать участие в зарождении полимерных цепей, дезактивации первичных радикалов и т. п.

Доказательством сказанного могут служить константы скорости инициирования (таблица) реакции полимеризации в присутствии перекисей IV, V, которые намного отличаются от таких же констант для перекисей I–III (при больших концентрациях IV, V полимеризация стирола проходит со взрывом).

Методами ГЖХ и ИК-спектроскопии доказано, что радикал A не принимает участия в реакции зарождения полимерной цепи. Поэтому полимеризацию стирола вели до полного разложения инициатора (определялось иодометрически). После осаждения полистирола отцентрифужированный остаток отгоняли и анализировали при помощи ГЖХ. Был идентифицирован пик ДМФА, количество которого составляет 85% от теоретич.

Методом ИК-спектроскопии показано, что при инициировании реакции полимеризации перекисями III, V образуется ДМФА, а в случае перекиси V еще и ацетон. В ИК-спектре полистирола, полученного инициированием перекисями III, V, полоса поглощения группы $-C-N$ отсутствует. Таким образом, на основании данных хроматографии и ИК-спектроскопии можно заключить, что при инициировании реакции полимеризации стирола перекисями I–III в реакции зарождения полимерной цепи принимает участие только один свободный радикал, а при иниции-

ровании перекисями IV, V кроме трет.пентаоксирадикала в зарождении цепи, вероятно, может принимать участие этильный или метильный радикал. Согласно уравнению [8]:

$$\frac{1}{v} = \frac{k_o^{0.5}}{k_p k_n^{0.5} [M]} \frac{1}{c^{0.5}} + \frac{k_o}{k_p k_i [M]^2},$$

где k_i — константа скорости взаимодействия первичных радикалов с мономером, c — концентрация инициатора; отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен члену уравнения $k_o/k_p k_i [M]^2$ (рис. 2).

При отсутствии заметного участия первичных радикалов, образующихся в результате термического разложения инициатора, в обрыве реакционных цепей и реакции дезактивации относительное значение этого второго члена уравнения мало, и прямые практически выходят из начала координат. Как видно из рис. 2, участие первичных радикалов в обрыве реакционных цепей обнаруживается для перекисей IV и V. Как показали расчеты (на основании экспериментальных данных), длина реакционных цепей в данном случае на 24% меньше, чем длина кинетических цепей. Дезактивация растущих полимерных цепей первичными радикалами, образующимися из перекисей I—III, практически может не приниматься во внимание. Это значит, что скорость начальной стадии полимеризации стирола в массе в присутствии перекисей I—III описывается обычным кинетическим уравнением [6].

В таблице приведены значения k_n''' , рассчитанные из наклона прямых рис. 2, причем, для соотношения k_p^2/k_o использовали численные значения, найденные графическим путем. Как видно из таблицы, k_n''' хорошо совпадают с константами инициирования, найденными другими путями.

Порядок реакции полимеризации по инициатору в пределах ошибки опыта приближается к 0.5 ± 0.02 (в случае инициирования перекисями I—III). В случае IV, V порядок реакции полимеризации приближается к 0.46 ± 0.02 . Это свидетельствует о том, что для скорости полимеризации, инициированной перекисями IV, V, необходимо учитывать долю участия первичных радикалов в реакции дезактивации реакционных цепей.

Разность энергий активации $E_p - 0.5 E_o$, найденных из экспериментальных данных, равна $5.7 - 6.1 \pm 0.5$ ккал/моль, что хорошо согласуется с данными [6].

Несколько заниженные энергии активации инициирования (таблица), как показано в работе [9], обусловлены реакцией передачи цепи через молекулы инициатора.

Результаты исследования кинетики термического разложения перекисей I—V при различных температурах в присутствии ингибитора α -нафтиламина представлены в таблице. Термическое разложение перекисей в стироле в присутствии ингибитора практически исключает все типы индуцированного разложения перекисей, и энергия активации процесса максимально приближается к истинной. Как видно из таблицы, по термической устойчивости перекиси I—V мало отличаются друг от друга.

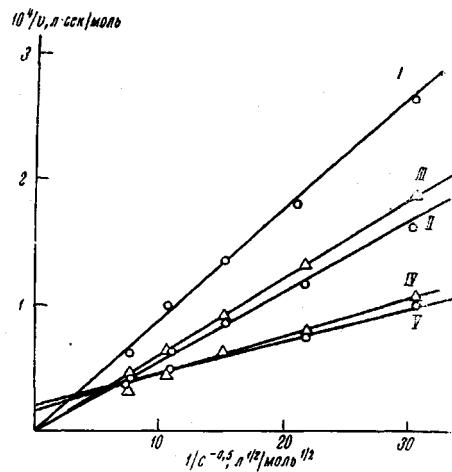


Рис. 2. Зависимость обратной величины скорости полимеризации стирола от обратной величины корня квадратного из концентрации инициаторов при 100° для перекисей I—V

Экспериментальная часть

Содержание основного вещества в перекисях I–V определяли иодометрически, оно составляло не менее 98%.

Стирол промывали раствором щелочи для удаления ингибитора, высушивали и дважды перегоняли в вакууме в токе аргона. Содержание основного вещества в стироле составляло не менее 99,7%. Исследование полимеризации, инициированной перекисями, проводили дилатометрическим методом при 90, 100 и $110\pm0,05^\circ$ и концентрациях инициатора 0,0174; 0,0087; 0,0044; 0,00218 и 0,00109 моль/л. Начальную скорость полимеризации рассчитывали по данным контракции объема, которые получали при помощи обычного ампульного дилатометра с градуированным капилляром. Глубину превращения рассчитывали по данным контракции объема во времени.

Молекулярные веса переосажденных полимеров определяли вискозиметрически при 25° [10]. Методики ГЖХ и ИК-спектроскопии описаны в [7].

Термическое разложение перекисей I–V проводили при 110, 120 и 130° по методике [11]. Концентрация I–V во всех случаях была 0,02 моль/л. Концентрация а-нафтиламина – 0,08 моль/л.

Институт физической химии
им. Писаржевского АН УССР
Донецкий государственный университет

Поступила в редакцию
18 VIII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. E. L. O'Brien, T. M. Beringer, R. B. Mesrobian, J. Amer. chem. Soc., 79, 6238, 1957.
2. Н. М. Лапшин, Б. Н. Морыганов, Г. А. Разуваев, А. В. Рябов, М. Л. Хидекель, Высокомолек. соед., 3, 1794, 1961.
3. Г. А. Разуваев, Н. М. Лапшин, М. Л. Хидекель, Б. Н. Морыганов, А. В. Рябов, Высокомолек. соед., 6, 1068, 1964.
4. Н. И. Мироненко, О. М. Машненко, А. Е. Багог, М. К. Романцевич, Высокомолек. соед., Б9, 631, 1967.
5. F. Tüdös, T. L. Simándi, M. Azori, MTA KKKI Közlemenyei, 1962, № 7, 55.
6. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 15, 114.
7. Р. В. Кучер, А. А. Туровский, М. В. Дзумедзей, Докл. АН УССР, 1973, серия Б, 533.
8. Н. С. Цветков, Е. С. Белецкая, Л. Н. Бондарчук, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 131.
9. А. А. Туровский, М. В. Дзумедзей, Докл. АН УССР, 1973, серия Б, 1106.
10. S. H. Maron, J. Appl. Polym. Sci., 5, 282, 1961.
11. Н. В. Дзумедзей, Р. В. Кучер, А. А. Туровский, Б. И. Кошовский, Укр. химич. ж., 39, 1142, 1973.