

и уравнения (1) имеем:

$$c_{2:1} = c_{\text{МАК}} - c_{\text{ИБА}} = 2c_{\text{д}} - c_{\text{м}} \quad (3)$$

Из рис. 4 видно, что при $[\text{ИБА}]:[\text{МАК}] = 0,5 \sim 50\%$ МАК связано в комплексы III. Таким образом, при одинаковом соотношении кислоты и амина количество комплексов III в бензольных растворах значительно больше, чем в диоксановых.

Сопоставление результатов настоящей работы с ранее опубликованными [4-7] свидетельствует о том, что не существует принципиальных отличий в характере взаимодействия аминов с насыщенными и ненасыщенными карбоновыми кислотами.

Вологодский молочный институт

Поступила в редакцию
11 VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кабанов, Д. А. Топчиев, Высокомолек. соед., A13, 1324, 1971.
2. Р. З. Шакиров, Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, Л. П. Калинина, Высокомолек. соед., A14, 38, 1972.
3. А. Ф. Николаев, В. М. Гальперин, Л. Н. Пирожная, Высокомолек. соед., B11, 625, 1969.
4. Г. В. Гусакова, Г. С. Денисов, А. Л. Смолянский, В. М. Шрайбер, Докл. АН СССР, 193, 1065, 1970.
5. Г. В. Гусакова, Г. С. Денисов, А. Л. Смолянский, Ж. прикл. спектроскопии, 16, 320, 503, 1972.
6. Г. В. Гусакова, Г. С. Денисов, А. Л. Смолянский, Реакц. способность органич. соед., 9, 1141, 1972.
7. Г. С. Денисов, Г. В. Гусакова, А. Л. Смолянский, Spectr. Letters, 4, 237, 1971.
8. А. Л. Смолянский, Молекулярная спектроскопия, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 254.

УДК 541.64:547(538.141+582)

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С КАРБОКСИЛЬНЫМИ ИЛИ СЛОЖНОЭФИРНЫМИ ГРУППИРОВКАМИ И ИХ ИНИЦИИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

В. И. Галибей, Т. А. Толпигина, И. С. Волошановский

В литературе имеется достаточно сведений о синтезе функциональных перекисей [1, 2]. Гораздо менее изучена их термическая устойчивость и инициирующая активность при полимеризации винильных мономеров. Природа и положение функциональных группировок в молекуле перекиси, безусловно, сказывается на величине ее термической устойчивости — основной характеристике перекисных инициаторов [2, 3]. Полимеры, полученные с применением функциональных перекисей и содержащие реакционноспособные концевые группы, могут принимать участие в различных химических реакциях (спивание, блок-сополиконденсация [4], взаимодействие с красителями [5]) и имеют лучшую адгезию к полярным субстратам [6].

Цель работы — выяснение связи между строением и инициирующей активностью ряда перекисей, содержащих карбоксильные или сложноэфирные функциональные группировки. В качестве объектов исследования использовали следующие перэфиры и диацильные перекиси: трет.бутилмоноперсукцинат(I), трет.бутилмоноперглутарат(II), трет.бутилмо-

Таблица 1

Кинетические параметры термического разложения перекисей
в этилбензоле

Перекись	$K_{разл} \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1}$ при $T, ^\circ\text{C}$				E_a^* , ккал/моль	Перекись	$K_{разл} \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1}$ при $T, ^\circ\text{C}$				E_a^* , ккал/моль
	110	115	120	125			80	85	90	95	
I	1,92	3,6	6,94	13,8	39,1	VII	4,8	9,3	17,0	31,0	31,2
II	3,9	8,0	14,5	27,0	38,7	VIII	6,0	12,0	20,0	35,0	30,6
III	0,063 **	1,28	2,2	3,75	38,5	IX	10,0	18,3	36,3	59,6	31,2
	(135°)	(140°)	(145°)								
IV	2,4	4,2	7,8	14,0	37,6	X	—	15,9	26,1	51,2	30,7
V	2,9	6,0	10,2	19,0	37,5	XI	—	28,7	56,2	116	30,6
VI	4,1	7,8	15,0	25,0	37,5	ППК ***	12,2	20,8	40,3	—	30,2
ТБПВ ***	8,4	—	—	—	39,6	ПМК ***	—	27,8	—	—	29,8
ТБПБ ***	3,7	—	—	—	36,6	ПБ ***	—	7,7	—	—	31,0

* Энергии активации E_a определены с точностью ± 2 ккал/моль.

** Константа рассчитана, исходя из температурной зависимости.

*** Взяты из работы [10].

перфталат (III), метокси (трет.бутилперокси) сукцинат (IV), этокси (трет.бутилперокси) сукцинат (V), этокси (трет.бутилперокси) глутарат (VI) и перекиси бис-метоксисукцинила (VII), бис-этоксисукцинила (VIII), бис-этоксилглутарила (IX), бис-этоксифталоила (X), каприлил (этокси) фталоила (XI).

Исследовали перекиси с содержанием основного продукта 98–100 %. Методики проведения эксперимента описаны ранее [7]. Константы инициирования полимеризации рассчитывали из данных по скорости полимеризации и значений $k_p/k_o^{1/2}$ [8]; последние были взяты из работы [9].

Результаты термолиза перекисей в этилбензоле приведены в табл. 1. Кинетические измерения показали, что разложение всех исследованных перекисей подчиняется уравнению первого порядка. Сопоставление термоустойчивости исследуемых перекисей с термоустойчивостью незамещенных аналогов: трет.бутилпервалерьянатом (ТБПВ), перекисью масляной кислоты (ПМК), перекисью пропионовой кислоты (ППК) указывает на стабилизирующее влияние заместителей, вследствие их отрицательного индукционного эффекта. Известно, что в случае ароматических перекисных соединений введение как электронодонорных, так и электроноакцепторных орто-заместителей приводит к увеличению скорости терморазложения [11]. Перекись X, содержащая о-карбоксигруппу, действительно, разлагается в два раза быстрее незамещенной перекиси бензоила (ПБ). Увеличение скорости термолиза наблюдается также и для соединения XI. Однако введение карбоксильной группы в орто-положение трет.бутилпербензоата (ТБПБ) не приводит к ожидаемому ускорению терморазложения: перекись III при 110° разлагается в 60 раз медленнее ТБПБ. Такое значительное повышение термоустойчивости перекиси III, возможно, связано с образованием водородных связей [12].

Для выяснения инициирующей активности рассмотренных перекисей проведена инициированная ими полимеризация стирола (табл. 2). Для всех изученных перекисей (кроме III) константы инициирования $k_{ин}$ полимеризации стирола симбатны скоростям их термического разложения. Эффективности инициирования $f_{ин}$, рассчитанные из значений констант инициирования и терморазложения при соответствующих температурах, оказались равными 0,3–0,5 для диацильных перекисей и 0,7–0,9 для трет.бутилперэфиров, что близко к эффективностям таких распространенных инициаторов, как перекись лаурила и ТБПБ. Это делает возможным

Таблица 2

Кинетические параметры полимеризации стирола, инициированной исследуемыми перекисями

Перекись	T, °C	$v_p \cdot 10^4$ (моль/л·сек) при концентрациях инициатора, моль/л					$K_{ин} \cdot 10^4$, сек $^{-1}$	$f_{ин}$
		0,1	0,075	0,05	0,025	0,01		
I II ТБПБ	110	10,5	8,84	7,27	4,84	2,88	0,310	0,8
	110	15,6	13,3	11,5	7,35	4,37	0,719	0,9
	110	15,4	13,2	10,8	7,51	4,71	0,73	0,9
Перекись	T, °C	$v_p \cdot 10^4$ (моль/л·сек) при концентрациях инициатора, моль/л					$K_{ин} \cdot 10^4$, сек $^{-1}$	$f_{ин}$
		0,05	0,025	0,0125	0,005	0,001		
III	110	6,3	4,7	2,9	1,99	—	0,245	—
III	135	81	59	39	25	14	15	—
IV	110	8,6	6,1	3,7	2,7	—	0,420	0,9
V	110	8,28	5,98	4,2	2,98	0,99	0,420	0,7
VI	110	10,8	7,55	5,3	3,3	1,99	0,705	0,9
VII	95	13,4	—	7,1	4,16	1,96	2,04	0,3
VIII	95	15,5	11,3	7,73	4,82	2,11	2,6	0,4
IX	95	22,5	15,0	10,5	6,57	3,23	5,14	0,4
X	95	21,2	14,9	11,0	7,02	2,94	5,02	0,5
XI	95	28,6	20,5	14,7	8,8	—	9,1	0,4

применение изучаемых перекисей, как активных инициаторов радикальной полимеризации, образующих полимеры с карбоксильными или сложноэфирными концевыми группами.

Несмотря на аномально низкое значение скорости термического разложения III в этилбензоле, скорость инициируемой ею полимеризации стирола при 110° лишь в три раза меньше, чем у незамещенного ТБПБ.

Сопоставление скорости термолиза III в этилбензоле при 135° со скоростью полимеризации стирола, инициированной им при той же температуре, показывает, что полимеризация протекает в 60–80 раз быстрее, чем следовало бы ожидать.

Вследствие особенностей структуры III карбоксильный водород заместителя способен образовывать несколько видов водородных связей — с карбонильным кислородом перэфирной или кислотной группировок и с π-электронами двойной связи мономера. По-видимому, при полимеризации превалирует последний вид взаимодействий, что приводит к увеличению скорости термолиза в среде мономера, а, следовательно, и скорости полимеризации. Окончательное выяснение этого вопроса требует специального исследования. Ввиду различного поведения III в этилбензоле и стироле, расчет эффективности инициирования III не может быть проведен с использованием константы термического разложения перекиси в модельной системе.

Одесский государственный университет
им. И. И. Мечникова

Поступила в редакцию
1 IX 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Дж. Э. Хавкинс, Органические перекиси, их получение и реакции, «Химия», 1964.
2. Сб. Успехи химии органических перекисных соединений, «Химия», 1969.
3. Х. Рюгарт, Успехи химии, 37, 1402, 1968.
4. Г. С. Колесников, Л. К. Яралов, Успехи химии 34, 454, 1965.

5. С. В. Виноградова, И. П. Антонова-Антилова, Сб. Прогресс полимерной химии, «Наука», 1969, стр. 375.
 6. А. А. Берлин, В. Е. Басин, Основы адгезии полимеров, «Химия», 1969.
 7. В. И. Галибей, А. И. Юрченко, С. С. Иванчев, Укр. химич. ж., 24, 1282, 1963.
 8. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 34.
 9. С. С. Иванчев, Диссертация, 1968.
 10. В. И. Галибей, Диссертация, 1965.
 11. W. Cooper, J. Chem. Soc., 1951, 3106; W. Y. Bentruide, J. C. Martin, J. Amer. Chem. Soc., 84, 1561, 1962; Ю. А. Ольдекоп, Г. С. Былина, Высокомолек. соед., 6, 1617, 1964.
 12. А. Н. Севченко, И. П. Вяльков, М. М. Зубарева, Вестн. Белорусского ун-та, 1970, серия 1, вып. 3., стр. 31.
-

УДК 541.64:543.422.27:547.321

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АДСОРБИРОВАННОГО ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Н. Ф. Шамонина, А. Г. Котов

В [1] показано, что в инициировании катионной радиационной полимеризации изобутилена, адсорбированного на силикагелях, принимают участие дырочные и бренстедовские протонные центры поверхности, образующиеся под действием γ -облучения.

В настоящей работе исследована возможность участия электронных центров поверхности в инициировании анионных реакций. Вопрос рассмотрен на примере тетрафторэтилена (ТФЭ), адсорбированного на силикагелях и цеолитах CaA и NaY. Можно предполагать, что молекула ТФЭ из-за большой электроотрицательности фтора имеет существенное сродство к электрону, что может оказаться при проведении реакции полимеризации на адсорбентах, где под действием облучения образуются поверхностные электроноизбыточные центры.

Ранее нами были получены спектры ЭПР концевых радикалов $-\text{CF}_2-\dot{\text{C}}\text{F}_2$, которые образуются при облучении в жидком азоте ТФЭ, адсорбированного на силикагелях и цеолитах [2].

Для выяснения механизма образования этих радикалов исследовали зависимости параметров спектров ЭПР, количество образующихся радикалов от типа сорбента, дозы облучения и числа адсорбированных молекул.

Экспериментальная часть

Цеолиты (CaA и NaY) — без связующего, Горьковской опытной базы использовали без дальнейшей очистки.

Силикагели — поверхность 400 и 600 $\text{m}^2/\text{г}$. Количество примесей приведено в [3]. ТФЭ — содержание примесей по данным хроматографического анализа менее 0,01 %.

Адсорбенты прокаливали на воздухе при 400°, после чего откачивали до давления 10^{-5} тор и при этом давлении и при 400° прогревали 6 час. ТФЭ адсорбировался из газовой фазы. Образцы облучали на γ -источнике Co^{60} . Спектры регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1301 при 77° К.

Результаты и их обсуждение

После облучения при 77° К цеолитов CaA, NaY и силикагеля (поверхность $S=600 \text{ m}^2/\text{г}$) с адсорбированным ТФЭ наблюдаются спектры ЭПР концевых фторалкильных радикалов $-\text{CF}_2-\dot{\text{C}}\text{F}_2$ с заторможенным вращением (рис. 1). Измеренные спектроскопические константы спектров ЭПР этих радикалов равны: на CaA — $A_{\parallel\perp}=235\pm 3 \text{ Гц}$, $a^b=40\pm 3 \text{ Гц}$; на