

УДК 541.64:547.459

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ,
ИНИЦИИРОВАННАЯ НИТРОСОДЕРЖАЩИМИ ПЕРЕКИСЯМИ*И. С. Волошановский, Ю. Н. Анисимов, С. С. Иванчев*

Изучена кинетика радикальной полимеризации ряда винильных мономеров, инициированная нитросодержащими перекисями при 50–90°. В случае стирола показано существенное уменьшение эффективности инициирования и увеличение энергий активации процессов полимеризации и инициирования в сравнении с незамещенными перекисями. Специфические особенности полимеризации в присутствии нитроперекисей удовлетворительно объясняются протеканием конкурирующей реакции обрыва первичных и полимерных радикалов на нитрогруппах перекиси. Показано, что константы скоростей обрыва на нитрогруппах, эффективности инициирования и молекулярные массы образующихся полимеров хорошо коррелируют с фактором реакционности мономеров R , учитывающим одновременно влияние активности мономера и полярности двойной связи.

Работы по исследованию процессов полимеризации до последнего времени практически не касались вопроса зависимости эффективности инициирования радикальной полимеризации от строения полимеризующегося мономера [1, 2]. Только недавно была отмечена такая зависимость при полимеризации ряда мономеров, объясняемая авторами конкуренцией между рекомбинацией первичных радикалов инициатора и реакцией их присоединения к двойной связи мономера [3].

Интересными объектами для изучения такого рода процессов являются системы, где в качестве инициаторов радикальной полимеризации используются перекиси, содержащие специфические функциональные группы, например нитрогруппы, которые могут быть акцепторами радикалов. Нитроперекиси в силу особенностей строения обладают двойственной природой. С одной стороны, они могут генерировать свободные радикалы в процессе термического разложения; с другой — ввиду наличия нитрогруппы, являющейся акцептором радикалов, их можно отнести к ингибиторам радикальных процессов.

Ранее нами при исследовании полимеризации стирола и метилметакрилата (ММА), инициированной некоторыми нитроперекисями, было показано, что при переходе от стирола к MMA значительно возрастает эффективность инициирования и молекулярные массы образующихся полимеров [4].

В данной работе мы поставили перед собой задачу изучить особенности полимеризации, инициированной нитрозамещенными перекисями различного строения для ряда винильных мономеров, различающихся строением, полярностью и, соответственно, реакционной способностью. Расширение круга полимеризуемых мономеров позволит, как нам кажется, провести корреляцию инициирующей активности перекисей и эффективности инициирования в зависимости от строения мономеров.

Полимеризацию проводили в блоке с использованием следующих мономеров: стирола, MMA, бутилакрилата (БА), акрилонитрила (АН), винилацетата (ВА). В качестве инициаторов использовали симметричные замещенные перекиси: *o*-, *m*- и

n-нитроперекиси бензоила (НПБ), 3,5-динитроперекись бензоила (3,5-ДНПБ). Во всех случаях для сравнения проводили полимеризацию соответствующих винильных мономеров, инициированную перекисью бензоила (ПБ). Синтез нитроперекисей ароматического ряда проводили по методике [5]. Строение синтезированных перекисей подтверждалось методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. Содержание основного продукта во всех синтезированных перекисях составляло 96–100% по активному кислороду. Глубину конверсии при полимеризации определяли согласно методике [6]. Молекулярные массы образующихся полимеров и среднюю степень полимеризации \bar{P} рассчитывали, исходя из характеристической вязкости растворов полученных полимеров в бензоле (для ПС и ПММА), ацетоне (для ПВА), ДМФ (для ПАН). Значения констант k и α взяты из работы [7]. Определение скорости термодеструкции перекисей в среде винильных мономеров проводили по методике Свейна [8] и методом ИК-спектроскопии [9].

Расчет кинетических параметров полимеризации, инициированной нитроперекисями, не может быть проведен с использованием основного уравнения кинетики радикальной полимеризации, так как в нем не учитывается обрыв радикалов на нитрогруппах. В связи с этим необходимо было рассмотреть кинетику процесса полимеризации с учетом реакции ингибирования на нитрогруппах перекисей.

Для расчета скорости ингибирования в случае малоэффективных ингибиторов предложено уравнение [10]:

$$v_{\text{инг}} = \frac{k_o v_{\text{п.инг}}^2}{k_p^2 [M]^2} + \frac{2k_{\text{инг}} [\text{инг}]}{k_p [M]} v_{\text{п.инг}}, \quad (1)$$

где k_p , k_o , $k_{\text{инг}}$ – константы элементарных реакций роста, обрыва и ингибирования соответственно.

Указанное уравнение использовано нами для изучения инициирующей активности нитросодержащих перекисей с учетом слабого ингибирующего действия нитрогрупп в таких соединениях. При подстановке уравнения (1) в основное уравнение кинетики радикальной полимеризации получим:

$$v_{\text{п}}^2 = v_{\text{п.инг}}^2 + 2 \frac{k_p}{k_o} k_{\text{инг}} [M] [\text{инг}] v_{\text{п.инг}},$$

откуда

$$k_{\text{инг}} = \frac{v_{\text{п}}^2 - v_{\text{п.инг}}^2}{2 \frac{k_p}{k_o} [M] [\text{инг}] v_{\text{п.инг}}} \quad (2)$$

Возможность использования данного уравнения проверялась сопоставлением рассчитанных из наших кинетических данных значений $k_{\text{инг}}$ при полимеризации стирола и ММА, инициированной ПБ в присутствии *n*-нитробензойной кислоты с данными работы [10]. Полученные нами данные (для стирола при 73,5° $k_{\text{инг}}=40$, для ММА при 65° $k_{\text{инг}}=16$) удовлетворительно согласуются с литературными. Это позволило использовать уравнения (1) и (2) для расчета констант скоростей ингибирования на нитрогруппах и скоростей инициирования $v_{\text{п}}$. При этом в уравнениях (1) и (2) $v_{\text{п}}$ – скорость полимеризации соответствующего мономера при инициировании процесса ПБ; $v_{\text{п.инг}}$ – скорость полимеризации того же мономера в присутствии нитроперекиси в аналогичных условиях.

В табл. 1 сведены некоторые характеристики процесса полимеризации стирола, инициированной мононитроперекисями; 3,5-ДНПБ не инициирует полимеризацию стирола.

Анализ табл. 1 показывает наличие определенных аномалий при полимеризации стирола в присутствии нитрозамещенных перекисей. Скорость инициированной ими полимеризации в 5–8 раз ниже по сравнению с аналогичной величиной для ПБ и мало зависит от концентрации инициатора, особенно при сравнительно низких температурах, что согласуется с данными Купера [11], изучавшего полимеризацию при 70°. Рассчитанные

Таблица 1

Кинетические параметры полимеризации стирола и метилметакрилата, инициированной нитросодержащими перекисями и перекисью бензоила

Инициатор	T, °C	$\frac{c_{\text{и}}}{\text{моль}}$	$\frac{v_{\text{п}} \cdot 10^4}{\text{моль} \cdot \text{сек}}$	$k_{\text{инг}} \cdot 10^{-3}$, $\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{сек}}$	$k_{\text{и}} \cdot 10^5$, сек^{-1}	$k_{\text{разл}} \cdot 10^6$, сек^{-1}	$f_{\text{и}}$	$E_{\text{а}} \text{ полимеризации},$ ккал/моль
С т и р о л								
<i>o</i> -НПБ	80	0,035	0,615	2,2	8,7	77,8	0,06	
		0,025	0,505					
		0,0125	0,341					
	90	0,035	1,83	3,0	28,1	220,0	0,06	28,5
		0,025	1,55					
		0,0125						
<i>m</i> -НПБ	80	0,080	1,05	1,14	8,7	20,5	0,21	
		0,050	0,96					
		0,037	0,86					
	90	0,020	0,75					
		0,080	4,04	1,46	28,6	57,5	0,25	30,0
		0,050	3,21					
<i>n</i> -НПБ	73,5	0,080	0,46	0,78	3,0	12,2	0,12	
		0,050	0,40					
		0,025	0,29					
	80	0,080	1,14	1,24	8,9	24,5	0,18	32,0
		0,050	0,89					
		0,025	0,61					
ПБ	80	0,050	5,72		8,0	5,9	0,68	
		0,025	4,05					21,0
	90	0,050	12,98		25,6	19,5	0,66	
		0,025	9,30					
М е т и л м е т а к р и л а т								
<i>o</i> -НПБ	55	0,020	0,57	5,6	0,40	0,48	0,41	
		0,015	0,47					
		0,010	0,38					
	65	0,005	0,27					
		0,020	1,26	5,6	1,88	1,80	0,52	18,2
		0,015	1,09					
<i>m</i> -НПБ	55	0,010	0,88					
		0,005	0,60					
		0,020	0,86	9,0	0,36	0,26	0,70	
	65	0,015	0,72					18,0
		0,010	0,59					
		0,005	0,41					
<i>n</i> -НПБ	55	0,020	0,86	9,0	0,36	0,26	0,70	
		0,015	0,72					
		0,010	0,59					
	65	0,005	0,41					
		0,020	1,90	2,0	1,56	0,90	0,87	
		0,015	1,62					
3,5-ДНПБ	55	0,010	1,31					
		0,005	0,91					
		0,020	0,73	1,5	0,37	0,23	0,79	
	65	0,015	0,59					20,0
		0,010	0,49					
		0,005	0,33					
ПБ	55	0,020	1,81	4,3	1,56	0,80	0,97	
		0,015	1,46					
		0,010	1,21					
	65	0,005	0,82					
		0,020	0,61	8,9	0,37	0,37	0,50	
		0,015	0,53					20,2
	55	0,010	0,42					
		0,005	0,28					
		0,020	1,52	9,3	1,56	1,20	0,65	
	65	0,015	1,32					
		0,010	1,04					
		0,005	0,71					
ПБ	55	0,010	1,44		1,144	0,279	0,99	
	65	0,010	3,59		1,20	0,60	1,07	20,0

Таблица 2

Кинетические параметры полимеризации бутилакрилата, инициированной нитросодержащими перекисями

Инициатор	T, °C	c_i , моль/л	$v_p \cdot 10^4$, моль/сек	$k_{\text{инг}}$, моль/сек	$k_i \cdot 10^4$, сек $^{-1}$	$k_{\text{разл}} \cdot 10^4$, сек $^{-1}$	f_i	E_a полимеризации, ккал/моль	$\overline{M} \cdot 10^{-4}$
<i>o</i> -НПБ	55	0,010	2,90	25	3,3	14,7	0,12	19,1	43
		0,005	2,20						
	65	0,010	7,20	78	19,0	55,0	0,17		47
		0,005	5,00						
<i>m</i> -НПБ	55	0,010	1,70	111	4,8	6,4	0,37	20,2	111
		0,005	0,90						
	65	0,010	3,90	231	21,0	23,0	0,45		114
		0,005	2,50						
<i>n</i> -НПБ	55	0,010	1,90	90	4,6	7,67	0,30	17,4	74
		0,005	1,10						
	65	0,010	4,10	220	20,8	25,0	0,42		74
		0,005	2,60						
3,5-ДНПБ	55	0,010	0,50	366	4,5	9,8	0,22	24,0	45
		0,005	0,30						
	65	0,010	1,10	702	17,0	32,0	0,26		36
		0,005	0,90						
ПБ	55	0,005	3,10		3,38	2,60	0,65	20,0	311
	65	0,005	8,00		16,60	10,0	0,83	—	272

значения эффективности инициирования во всех случаях увеличиваются с повышением температуры.

Энергии активации реакции полимеризации, инициированной нитроперекисями, значительно выше, чем для ПБ (28–32 ккал/моль вместо 20 ккал/моль).

Рассчитанные величины $k_{\text{инг}}$ при полимеризации стирола достаточно велики по абсолютным значениям и в несколько раз больше величин констант роста цепи для этого же мономера в аналогичных условиях. Объяснение полученным результатам можно дать, если учитывать существенное значение одной из двух конкурирующих реакций взаимодействия радикалов с нитрогруппой перекиси, в сравнении с реакцией раскрытия двойной связи мономера. Изложенное выше позволяет также объяснить значительное уменьшение эффективности инициирования для всех нитроперекисей, причем наименьшие эффективности наблюдаются в случае *o*-НПБ.

В табл. 1 приведены также экспериментальные и расчетные данные по полимеризации MMA, инициированной нитроперекисями. Следует отметить, что в данном случае 3,5-ДНПБ инициирует процесс полимеризации. Скорости полимеризации MMA, инициированнойmono- и динитроперекисями, лишь в 2–3 раза ниже, чем для ПБ. С увеличением количества нитрогрупп в молекуле перекиси их ингибирующее действие растет. Рассчитанные величины $k_{\text{инг}}$ при полимеризации MMA значительно меньше, по сравнению с аналогичными значениями для стирола. Это свидетельствует о меньшем влиянии реакции ингибирования в случае MMA, что также подтверждается сравнительно высокими значениями эффективностей инициирования (0,4–0,8).

Обрыв полимерных радикалов на нитрогруппах оказывается на молекулярных массах образующихся полимеров. При полимеризации стирола инициированной нитроперекисями, степень полимеризации на порядок ниже, чем при использовании ПБ, тогда как при полимеризации MMA это различие не превышает двух раз, как показано нами ранее [4]. Увеличение числа нитрогрупп в молекуле инициатора приводит к понижению степени полимеризации.

С целью количественного сопоставления роли двух конкурирующих реакций — роста и обрыва цепи на нитрогруппах — нами было рассмотрено отношение $k_{инг}/k_p$. В случае ММА это отношение оказывается значительно меньше единицы (0,23—0,40), тогда как при полимеризации стирола это же отношение составляет 3,9—4,2. Интересно отметить, что ранее нами были определены коэффициенты передачи цепи на инициатор $C_n = k_{пер. и}/k_p$ для аналогичных нитроперекисей по методу Майо — Грега [4]. В случае полимеризации стирола эти константы достаточно велики (3,4—4,1) в сравнении со значениями, полученными при полимеризации ММА (0,08—0,66).

Таблица 3

Кинетические параметры полимеризации акрилонитрила,
инициированной нитросодержащими перекисями

Инициатор	$T, ^\circ\text{C}$	$\frac{c_{и}, \text{моль}}{\lambda}$	$v_p \cdot 10^8, \frac{\text{моль}}{\lambda \cdot \text{сек}}$	$k_{инг}, \frac{\text{моль}}{\lambda \cdot \text{сек}}$	$\bar{M} \cdot 10^{-4}$
<i>o</i> -НПБ	45	0,010 0,005	0,39 0,29	0	33
	55	0,010 0,005	1,45 1,11	0	19
	45	0,010 0,005	0,31 0,15	24	85
	55	0,010 0,005	1,06 0,61	69	74
<i>m</i> -НПБ	45	0,010 0,006	0,29 0,22	33	65
	55	0,010 0,005	1,11 0,65	54	65
	45	0,010 0,005	0,29 0,20	34	71
	55	0,010 0,005	1,11 0,73	54	67
3,5-ДНПБ	45	0,010	0,37	—	92
	55	0,010	1,26	—	88
ПБ	45	0,010	0,37	—	92
	55	0,010	1,26	—	88

Учитывая, что передача цепи на инициатор в случае нитроперекисей осуществляется практически полностью на нитрогруппах перекисей, можно констатировать вполне удовлетворительную сходимость результатов, полученных двумя независимыми методами по величинам $k_{инг}/k_p$.

Изучение процесса полимеризации БА под действием нитросодержащих перекисей (табл. 2) показало, что скорости полимеризации БА только в 1,5—3 раза меньше, чем для ПБ, и лишь в случае 3,5-ДНПБ это различие увеличивается. Молекулярные массы ПБА, полученных при инициировании нитроперекисями, меньше, чем в случае ПБ, в 3—8 раз. Величины $k_{инг}$ для БА близки к соответствующим значениям для ММА.

С целью выяснения влияния полярности мономера на процессы инициирования нитроперекисными соединениями, изучена кинетика полимеризации АН в присутствии нитрозамещенных ПБ. Следует отметить, что для этого мономера изучение кинетических закономерностей блочной полимеризации значительно затрудняется в связи с явлением окклюзии, сопровождающим процесс полимеризации [12, 13]. В связи с этим были рассчитаны только величины $k_{инг}$ и определены молекулярные массы полученных полимеров. Как следует из табл. 3, скорости полимеризации АН, инициированной ПБ и нитрозамещенными ПБ, мало отличаются. Аналогичная зависимость наблюдается и для молекулярных масс получаемых полимеров. Соответственно, величины $k_{инг}$ для этого мономера имеют наименьшие значения из всех изученных мономеров.

Попытки осуществления полимеризации ВА, инициированной нитроперекисями, в широком интервале температур и концентраций инициатора не привели к положительным результатам — полимер получить не удалось. Это не связано с низкими скоростями радикалообразования ($k_{\text{разл}}$ нитроперекисей в ВА больше, чем $k_{\text{разл}}$ ПБ), а определяется наличием в системе нитрогрупп, полностью ингибирующих процесс, что отмечалось и ранее [14].

Для оценки влияния природы мономеров на инициирующую активность нитроперекисей в табл. 4 приведены характеристики мономеров:

Таблица 4
Сопоставление относительной инициирующей активности нитроперекисей и относительных молекулярных масс полимеров со свойствами полимеризующихся мономеров

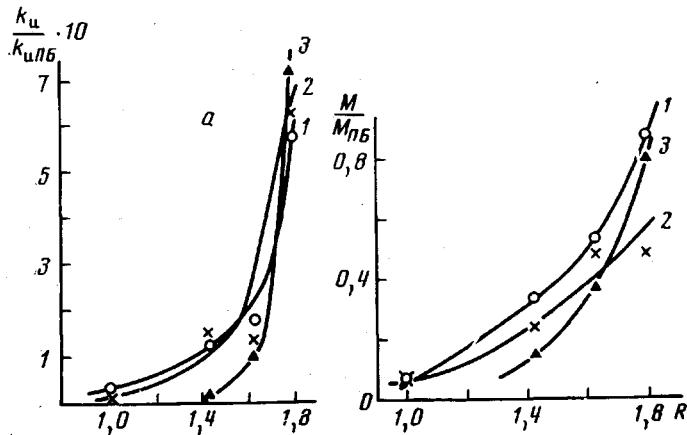
Мономер	Q	e	R	$T, ^\circ\text{C}$	Инициатор	$\frac{k_{\text{ини}} \cdot 10^{-4}}{\text{моль} \cdot \text{сек}}$	$\frac{f_{\text{и}}}{f_{\text{и ПБ}}}$	$\frac{\bar{M}}{\bar{M}_{\text{ПБ}}}$
Стирол	1,00	-0,80	1,00	80	<i>o</i> -НПБ	22,0	0,08	0,10
					<i>m</i> -НПБ	11,4	0,30	0,07
					<i>n</i> -НПБ	12,4	0,26	0,07
					3,5-ДНПБ	—	—	—
ВА	0,50	1,06	1,43	55	<i>o</i> -НПБ	0,25	0,18	0,14
					<i>m</i> -НПБ	1,11	0,56	0,33
					<i>n</i> -НПБ	0,90	0,46	0,24
					3,5-ДНПБ	3,66	0,34	0,15
ММА	0,74	0,40	1,63	55	<i>o</i> -НПБ	0	—	0,24
					<i>m</i> -НПБ	0,69	—	0,87
					<i>n</i> -НПБ	0,34	—	0,48
					3,5-ДНПБ	0,54	—	0,80
ВА	0,026	-0,22	0,04	60–90	Нитроперекиси	—	—	—

Факторы Алфрея — Прайса Q и e и фактор реакционности R , предложенный в работе [15] для учета совместного влияния сопряжения и полярности ($R=Qe'$, где $e'=1,8+e$). Эти величины сопоставлены с константами реакции ингибирования на нитрогруппах перекисей при полимеризации соответствующих мономеров, а также с относительной эффективностью полимеризации и относительными величинами молекулярных масс образующихся полимеров. Такое сопоставление позволяет количественно оценить роль каждого из конкурирующих процессов в реакции полимеризации.

Как видно из табл. 4, увеличение фактора реакционности мономеров происходит симбатно уменьшению значений $k_{\text{ини}}$ в ряду изученных мономеров. При этом следует отметить резкое уменьшение $k_{\text{ини}}$ при переходе от стирола к мономерам акрилового ряда: ВА, ММА и АН.

При оценке инициирующей активности, по нашим данным, конкурирующими будут реакции присоединения радикалов к двойной связи мономера и к нитрогруппе. В отличие от результатов работы [3], реакция рекомбинации первичных радикалов в случае нитроперекисей будет слабо выражена, так как по энергетическим затратам она близка к реакции обрыва радикалов на нитрогруппе [16], но последняя будет более вероятна ввиду значительно более высокой концентрации нитрогрупп, в сравнении с концентрацией радикалов (на несколько порядков). Ранее отмечалось [17], что стехиометрический коэффициент ингибиторов сильно зависит от реакционной способности мономеров. Если двойная связь мономера раскрывается трудно (мономеры с низким Q -фактором), то радикалы из перекиси предпочтительнее вступают во взаимодействие с нитрогруппой, и полимеризация не идет (как в случае ВА). Однако наряду со степенью

сопряжения двойной связи мономера необходимо учитывать и полярный фактор e . Роль полярных факторов в радикальных реакциях общеизвестна [1, 18]. По нашим данным, существенная роль обрыва радикалов на нитрогруппах наблюдалась только для мономеров с $e < 0$ и менее выражена при $e > 0$ (табл. 4). Очевидно, «донарные» полистирольные радикалы ($e = -0,8$), в отличие от «акцепторных» метилметакрилатных ($e = +0,4$), полибутилакрилатных ($e = +1,06$) и полиакрилонитрильных ($e = +1,10$), будут предпочтительнее реагировать с электрофильной нитрогруппой.



Зависимость относительной эффективности инициирования (а) и относительных молекулярных масс (б) от R -фактора: 1 — m -НПБ, 2 — n -НПБ, 3 — 3,5-ДНПБ

Следовательно, необходимым условием высокой инициирующей активности нитроперекисей при полимеризации будут служить высокие значения Q -факторов, а достаточным условием — положительные значения e -факторов. Корреляция кинетических параметров полимеризации и относительных молекулярных масс образующихся полимеров (рисунок) показывает, что во всех случаях увеличение R приводит к росту этих величин.

Приведенная корреляция позволяет по величине фактора реакционности R проводить выбор мономеров, способных полимеризоваться при наличии в системе нитрогрупп.

Одесский государственный университет
им. И. И. Мечникова
Охтинское научно-производственное
объединение «Пластиполимер»

Поступила в редакцию
26 III 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. K. F. Driscoll, *Organic Peroxides*, v. 1, New York — London — Sydney, 1970, p. 609;
В. Л. Антоновский, Органические перекисные инициаторы, «Химия», 1972,
стр. 363.
2. G. Henrici-Olive, *Makromolek. Chem.*, 58, 188, 1962. G. Ayrey, F. Levitt, R. Massa,
Polymer, 6, 157, 1965.
3. А. В. Чернобай, Ж. Х. Зеличенко, Высокомолек. соед., A14, 1695, 1972.
4. И. С. Волошановский, Ю. Н. Анисимов, С. С. Иванчев, Сб. Синтез и физико-химия
полимеров, № 14, «Наукова думка», 1974, стр. 23.
5. И. С. Волошановский, Ю. Н. Анисимов, С. С. Иванчев, Ж. общ. химии, 43, 354,
1973.
6. В. И. Галибей, А. И. Юрженко, С. С. Иванчев, Укр. химич. ж., 24, 1282, 1963.
7. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН
СССР, 1963.
8. В. Карпожицкий, Органические перекиси, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 61, 83.

9. Ю. Н. Анисимов, С. С. Иванчев, А. И. Юрженко, Ж. аналит. химии, 21, 113, 1966.
10. П. П. Гладышев, В. А. Попов, Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, «Наука», 1974, стр. 150.
11. W. Cooper, J. Chem. Soc., 1951, 3106; 1952, 2408.
12. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженкинс, И. Оньюн, Кинетика радикальной полимеризации виниловых мономеров, Изд-во иностр. лит., 1961.
13. А. Дженкинс, Полимеризация виниловых мономеров, «Химия», 1973, стр. 219, 227.
14. З. А. Синицына, Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 34, 1110, 1960.
15. А. В. Черновай, Н. М. Грачев, Ж. С. Таракъянц, Р. Я. Делятицкая, Высокомолек. соед., А9, 1470, 1967.
16. Ф. Тюдеш, Л. Шиманди, Высокомолек. соед., 4, 1425, 1962.
17. Ф. Тюдеш, Рассмотрение кинетики радикальной полимеризации на основе гипотезы горячих радикалов, «Мир», 1968.
18. М. Джодж, Сб. Полимеризация виниловых мономеров, «Химия», 1973, стр. 145.