

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

1977

№ 6

УДК 541.64:536.495

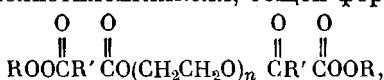
ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И ИНИЦИИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ ДИПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИЭТИЛЕНОВЫЕ ГРУППИРОВКИ

*Галибей В. И., Дудник Л. В., Толпигина Т. А.,
Петрова А. Б., Соколова В. И.*

Изучена скорость термического разложения в этилбензоле, а также инициирующая активность при полимеризации стирола ряда диперекисных соединений, содержащих простые эфирные и сложноэфирные группировки в центре молекулы. Показано, что исследуемые диперекиси обладают поверхностно-активными свойствами.

Термоустойчивость и инициирующую активность перекисных соединений можно регулировать введением в молекулу перекиси различных заместителей. В связи с этим функционально-замещенные перекисные соединения в последние годы привлекают внимание исследователей [1]. Ранее [2] нами изучена инициирующая активность ряда перекисей, содержащих карбоксильные и сложноэфирные группировки. Применение моноперекисных соединений, содержащих заместители, приводит к образованию макромолекул с соответствующими концевыми функциональными группировками.

Инициирующая активность диперекисных соединений, содержащих в центре молекулы простые эфирные и сложноэфирные группировки, практически не исследована. Настоящая работа посвящена изучению связи между строением и инициирующей активностью при полимеризации стирола в массе ряда диацильных диперекисей и диперэфиров, производных низкомолекулярного полиэтиленгликоля, общей формулы



где $\text{R}=\text{C}_7\text{H}_{15}\text{C}-$, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{C}-$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$; $\text{R}'=-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-o-\text{C}_6\text{H}_4-$; $n=1, 2, 3, 9$ и 13 , а именно: α, ω -ди- $\text{O}-\text{O}$ -каприлил-(бис-пероксисукцинил)этilenгликоль (I), α, ω -ди- O, O -каприлил-(бис-пероксисукцинил)триэтиленгликоль (II), α, ω -ди- O, O -энантил-(бис-пероксифталоил)триэтиленгликоль (III), α, ω -ди- O, O -каприлил(бис-пероксисукцинил)нонаэтиленгликоль (IV), α, ω -ди- O, O -каприлил-(бис-пероксисукцинил)тридекаэтиленгликоль (V), α, ω -ди- O, O -энантил-(бис-пероксифталоил)тридекаэтиленгликоль (VI), α, ω -ди- O, O -трет.бутил-(бис-пероксисукцинил)этиленгликоль (VII), α, ω -ди- O, O -трет.бутил-(бис-пероксисукцинил)диэтиленгликоль (VIII).

На наш взгляд, названные перекисные соединения могут представлять интерес в нескольких аспектах. Выступая в качестве инициаторов полимеризации винильных мономеров, диперекисные производные низкомолекулярных полиэтиленгликолов будут вводить в цепи карбоцепных макромолекул атомы кислорода, что может сказаться на физико-механических свойствах полимеров. Так как изучаемые нами перекисные соединения по своему строению близки к ненасыщенным полиэфирам, они хорошо совме-

щаются с ними и могут применяться в качестве перекисных компонентов при их отверждении [3]. В связи с тем, что молекулы диперекисей содержат полярные полиоксиэтиленовые и неполярные углеводородные группировки, они должны обладать поверхностно-активными свойствами.

Синтез исследуемых соединений проводили по методике [3]. Содержание основного продукта составляло 96–98%. Методики проведения экспериментов описаны ранее [4]. Константы инициирования полимеризации рассчитывали по основному уравнению полимеризации из значений скорости полимеризации v_p и соотношения констант роста и обрыва $k_p/k_o^{1/2}$ [5]. Термическую устойчивость исследуемых перекисей оценивали по константам скорости разложения в этилбензole в атмосфере азота.

Кинетические измерения показали, что разложение всех перекисей подчиняется уравнению первого порядка. В качестве примера на рис. 1 приведены кривые разложения перекиси I. Результаты термолиза всех со-

Таблица 1
Кинетические параметры термического разложения перекисей в этилбензоле

Соединение	$k_{разл} \cdot 10^6$ (сек $^{-1}$) при температуре, °C				E_a^* , ккал/ моль	Соединение	$k_{разл} \cdot 10^6$ (сек $^{-1}$) при температуре, °C				E_a^* , ккал/ моль
	65	75	85	95			95	105	110	115	
I	1,48	4,10	21,9	69,2	28,8	VII	0,268	0,910	2,09	2,97	35,2
II	2,74	8,47	29,5	89,2	27,9	VIII	0,234	0,888	—	3,27	37,0
III	5,02	14,20	51,9	141,0	29,7	ТБПВ	—	—	8,40	—	39,6
IV	1,66	6,57	17,8	97,2	27,9	ТБМС	—	—	2,40	—	37,6
V	1,28	4,46	19,1	—	30,6						
VI	—	11,30	35,0	88,0	29,2						
ПБ	—	—	7,7	—	31,0						
ПЭС	—	—	12,0	35,0	30,6						
ПМК	—	—	27,8	—	29,8						

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

единений сведены в табл. 1, там же приведены значения констант разложения перекисей бензоила (ПБ), бутирила (ПМК), бис-пероксисукцинила (ПЭС), трет. бутилового перэфира валерьяновой кислоты (ТБПВ) и метокси-(трет.бутилперокси)сукцинила(ТБМС), взятые из работ [2, 6].

Как следует из табл. 1, количество оксиэтиленовых группировок, входящих в молекулы перекисей, не сказывается на их термоустойчивости. Замена алифатических этиленовых группировок у карбонильного углерода диацильных перекисей (соединения I, II, IV, V) ароматическим кольцом (соединения III, VI) приводит к возрастанию скорости терморазложения примерно в 2 раза.

Соединения I, II, IV, V, диацильные перекисные группировки которых имеют алифатическое строение, распадаются несколько медленнее, чем незамещенная ПМК, но быстрее ПЭС. Это может быть объяснено стабилизирующим влиянием сложноэфирных группировок, одностороннему влиянию которых подвергаются обе перекисные группировки соединений I, II, IV, V, а перекисная группировка ПЭС – двухстороннему влиянию.

Соединения III и VI, диацильные перекисные группировки которых имеют арилалифатическое окаймление, распадаются значительно быстрее незамещенной ПБ, что согласуется с известным из литературы орто-эффектом [7], согласно которому введение электронодонорных или электроноакцепторных заместителей в орто-положение к перекисной группировке ПБ приводит к увеличению скорости терморазложения.

Диперэфиры VII и VIII вследствие стабилизирующего влияния заместителей распадаются медленнее незамещенного аналога ТБПВ, но близки

к термоустойчивости ТБМС, имеющей аналогичные электроноакцепторные заместители.

Для выяснения инициирующей активности рассматриваемых перекисей проведена полимеризация стирола в их присутствии. Результаты эксперимента представлены в табл. 2. Сопоставление данных табл. 1 и 2 показывает, что в ряду диацильных перекисей скорости инициирования из-

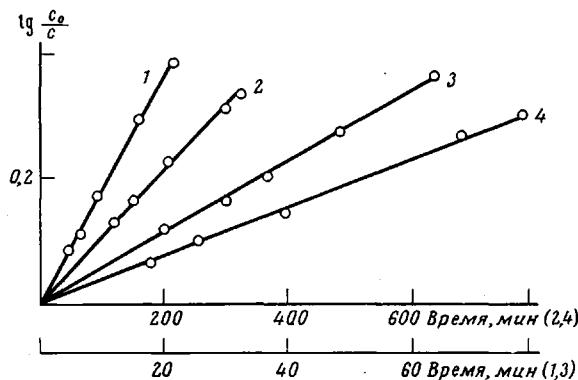


Рис. 1. Полулогарифмические анаморфозы кривых термического разложения соединения I в этилбензоле при 95 (1), 75 (2), 85 (3) и 65° (4)

меняются в том же порядке, что и скорости их термического разложения.

На рис. 2 приведены данные об изменении характеристической вязкости $[\eta]$ ПС, выделенных на разных глубинах превращения мономера в полимер, полученных в присутствии соединения I. Мы видим, что в случае применения в качестве инициатора диперекиси $[\eta]$ возрастает по ходу процесса полимеризации от 0,22 до 0,76, т. е. в большей степени, чем при

Таблица 2

Кинетические параметры полимеризации стирола

Инициатор	T, °C	c_{II} , осново- молъ/л	$v_{II} \cdot 10^4$, моль/л· сек	$k_{II} \cdot 10^4$, сек ⁻¹	Инициатор	T, °C	c_{II} , осново- молъ/л	$v_{II} \cdot 10^4$, моль/л· сек	$k_{II} \cdot 10^4$, сек ⁻¹
I	85	0,10	13,4	1,6	V	85	0,0134	7,34	3,0
		0,05	10,0			95	0,0134	15,1	9,2
		0,025	7,3			75	0,006	2,0	1,2
		0,0125	5,6			85	0,006	5,3	3,6
II	85	0,05	12,7	2,6	VI	95	0,006	9,6	8,8
		0,025	9,6			75	0,10	5,41	0,16
		0,0125	6,5			85	0,05	3,84	
		0,005	4,34			95	0,025	2,74	
III	85	0,025	9,6	3,3	VII	95	0,0125	1,87	
		0,0125	7,6			75	0,10	4,69	
		0,005	4,5			85	0,05	3,48	0,13
IV	85	0,0134	7,88	3,4	VIII	95	0,033	2,81	
		95	16,7	16		75	0,0167	1,96	

инициировании диацильными моноперекисями алифатических кислот [6, 8]. Резкое нарастание $[\eta]$ образующихся полимеров на глубоких стадиях превращения объясняется не только реакцией передачи цепи на полимер, которая может иметь место [8, 9], но и возможностью дальнейшего роста макромолекул ПС, полученных в присутствии диперекисей, за счет разложения концевых перекисных группировок. Так, по данным ио-

дометрии у ПС, выделенного в начальный период полимеризации на глубине превращения 10 %, приходится в среднем около одной перекисной группировки на макромолекулу; у полимера, выделенного на глубине 90 %, концевые перекисные группировки практически полностью отсутствуют.

Образование «активных» полимеров на начальных стадиях полимеризации и последующее разложение концевых перекисных группировок макромолекул подтверждается анализом ИК-спектров ПС, выделенных на

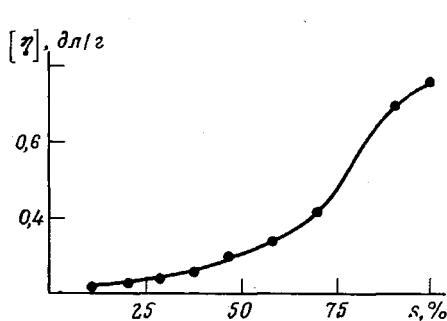


Рис. 2. Зависимость $[\eta]$ ПС от глубины превращения s . Инициатор — I с концентрацией 0,05 осново-моль/л, 85°

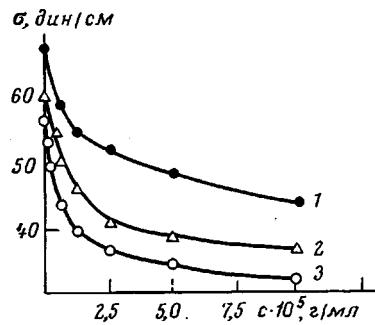


Рис. 3. Изотермы поверхностного натяжения растворов соединения V (1), твина-40 (2) и смеси соединения V и твина-40 (1:1) (3)

различных глубинах превращения. В спектре ПС, выделенного на глубине полимеризации 10 % (в отличие от спектра ПС, полученного термополимеризацией в отсутствие инициатора), имеется полоса поглощения в области 1760 см^{-1} и дублет полос в области $1800-1830 \text{ см}^{-1}$, характерных для карбонильного поглощения сложных эфиров и диацильных перекисей соответственно [10]. В ПС, выделенном на глубине превращения 90 %, присутствует только полоса сложноэфирного карбонильного поглощения (1760 см^{-1}).

Интересной особенностью исследуемых диперекисных соединений является то, что они обладают поверхностно-активными свойствами. На рис. 3 в качестве примера приведена зависимость поверхностного натяжения от концентрации водного раствора соединения V. Там же для сравнения приведена изотерма поверхностного натяжения твина-40, типичного представителя неионогенных эмульгаторов, содержащих в молекуле оксиэтиленовые группировки. Таким образом, исследуемые диперекисные соединения могут представлять интерес как инициаторы различных радикальных процессов, протекающих в эмульсиях.

Одесский государственный
университет им. И. И. Мечникова

Поступила в редакцию
22 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Антоновский, Органические перекисные инициаторы, «Химия», 1972.
2. В. И. Галибей, Т. А. Толпигина, И. С. Волошановский, Высокомолек. соед., Б16, 339, 1974.
3. В. И. Галибей, Ж. общ. химии, 44, 2363, 1974.
4. В. И. Галибей, А. И. Юрженко, С. С. Иванчев, Укр. химич. ж., 24, 1282, 1963.
5. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 34.
6. В. И. Галибей, Диссертация, 1965.
7. W. Cooper, J. Chem. Soc., 1951, 3106; Ю. А. Ольдекоп, Г. С. Былина, Высокомолек. соед., 6, 1617, 1964.
8. С. С. Иванчев, В. И. Галибей, А. И. Юрженко, Высокомолек. соед., 7, 74, 1965.
9. С. С. Иванчев, Ю. Н. Анисимов, А. И. Юрженко, Докл. АН СССР, 168, 1072, 1965.
10. С. С. Иванчев, А. И. Юрженко, Ю. Н. Анисимов, Ж. физ. химии, 39, 1900, 1965.