

Полимеризация α -окисей, по мнению Ванденберга, на системах $AlR_3 - H_2O - AA$ протекает по координационному механизму [6]. Можно предположить, что константа скорости роста на хелатированных Al центрах будет несколько ниже, чем на Al центрах, связанных с углеводородными радикалами. При правомерности такого предположения изменение скорости полимеризации по мере увеличения концентрации AA будет определяться уменьшением доли реакций обрыва полимерных цепей (+ эффект), а также снижением константы скорости роста на хелатированных активных центрах (- эффект).

При определенном соотношении AA/AlR_3 суммарный эффект проявляется в возрастании скорости полимеризации. Избыток AA приводит к чрезмерному подавлению кислотных свойств Al, увеличению стерических препятствий, появлению не связанного AA в енольной форме (агента обрыва), что в конечном итоге приводит к подавлению процесса полимеризации.

Таким образом, изменением содержания AA в полиалюмоксановых катализаторах можно существенным образом влиять на скорость процесса полимеризации, молекулярные параметры и структуру ПОП.

Выражаем благодарность С. К. Курлянду за определение кристалличности в образцах ПОП.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
1 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Н. Алексюк, Е. Б. Топоркова, Л. В. Алферова, В. А. Кропачев, Высокомолек. соед. A18, 16, 1976.
2. E. I. Vandenberg, A. E. Robinson, Пат. США 3135705, 1964.
3. Э. И. Родина, С. К. Курлянд, Н. А. Силина, Ю. А. Горин, А. И. Марей, Высокомолек. соед., B18, 338, 1976.
4. G. Allen, G. Booth, M. N. Jones, Polymer, 5, 195, 1964.
5. N. Ueyama, T. Araki, H. Tani, Macromolecules, 7, 153, 1974.
6. E. I. Vandenberg, J. Polymer Sci., 7, A-1, 525, 1969.

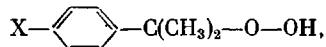
УДК 541.64:547.538.141

ОБ ОСОБЕННОСТИ ИНИЦИИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ГИДРОПЕРОКСИПЕРЕКИСЕЙ *n*-ДИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

Похмурская М. В., Пучин В. А., Дикий М. А.

В данной работе изучены особенности инициирующего действия гидро-пероксиперекисей *n*-дизопропилбензола, содержащих в молекуле перекисную и гидро-перекисную группы.

Для изучения кинетики полимеризации стирола использовали следующие перекисно-гидро-перекисные инициаторы:



где X = $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ (I); $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ (II); $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ (III); H (IV).

Чистота перекисей, по данным иодометрического анализа, была не ниже 99,5%. Кинетику полимеризации исследовали дилатометрическим методом в атмосфере аргона, используя очищенный и свежеперегнанный стирол. ММ полимеров определяли вискозиметрически, а ММР – методом дробного осаждения (растворитель – метилэтилкетон, осадитель – метанол).

Характерной особенностью использованных перекисных соединений является то, что они содержат в молекуле две активные группы. Теоретически процесс инициирования может осуществляться за счет распада гидроперекисных либо перекисных связей, либо за счет тех и других.

Результаты исследований показали (рис. 1), что гидропероксиперекиси I–III по инициирующей активности отличаются друг от друга незначительно и близки к гидроперекиси изопропилбензола (IV). По возрастанию инициирующей активности они располагаются в ряд: I<II<III<IV.

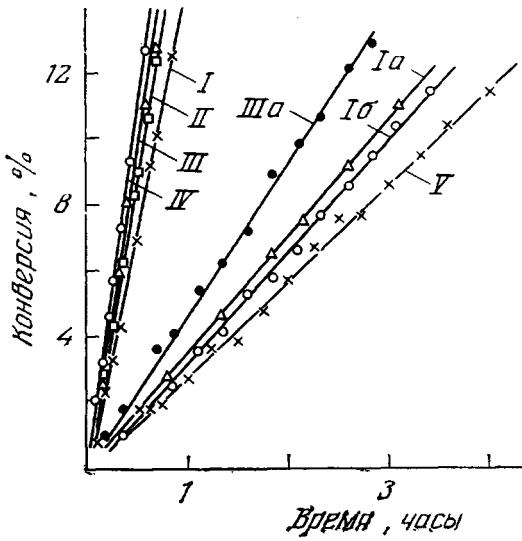


Рис. 1

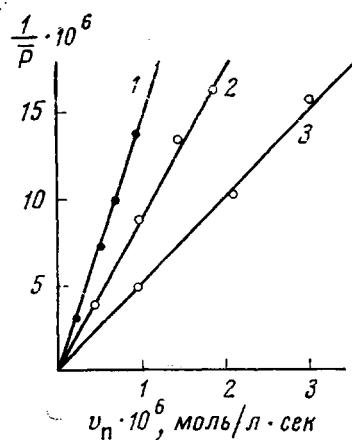


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика полимеризации стирола в присутствии диперекисных соединений I–III и моноперекисей Ia, Ib, IIIa, IV, V при 90° и концентрации 0,0565 моль/л

Рис. 2. Зависимость средней степени полимеризации от скорости процесса в присутствии перекиси II при 70 (1), 80 (2) и 90° (3)

В аналогичной закономерности они располагаются и по скорости термического разложения в α -метилстироле [1]. Константы скорости начальной стадии реакции полимеризации и инициирования и эффективные энергии активации приведены в таблице.

Из рис. 1 видно также, что близкие по структуре соединения *n*-изопропилкумил-трет.бутилперекись (Ia), трет.бутилкумилперекись (Ib), дикумилперекись (IIIa) и перекись ди-трет.бутила (V), содержащие в молекуле только перекисную группу, по инициирующей активности заметно отличаются от гидропероксиперекисей I–III и являются менее активными инициаторами полимеризации.

Сопоставление данных рис. 1 и таблицы свидетельствует о близости значений кинетических параметров полимеризации стирола, инициированной гидропероксиперекисями *n*-дизопропилбензола и гидроперекисью изопропилбензола.

На основании полученных данных можно предположить, что инициирование полимеризации смешанными третичными перекисно-гидроперекисевыми инициаторами в начальной стадии осуществляется преимущественно радикалами, образующимися при расщеплении гидроперекисной группы как менее термостабильной [1] вследствие взаимодействия ее с π -связью стирола [2]. Образующийся при этом полистирол содержит на концах макромолекул перекисные группы, которые определяли ИК-спектроскопические и иодометрические. В трижды переосажденных и высушенных образцах полистирола, полученного в присутствии гидропероксипе-

рекиси I, обнаружена полоса поглощения в области 867 см^{-1} , которая соответствует валентным колебаниям — О—О-связи в ди-трет.алкилперекисной группе соединения Ia ($\nu_{\text{OO}} = 865 \text{ см}^{-1}$), моделирующего фрагмент инициатора I, вошедшего в макромолекулу полистирола после расщепления гидроцерекисной группы. Характерно, что эта полоса не исчезает с повышением глубины превращения мономера при полимеризации в темпера-

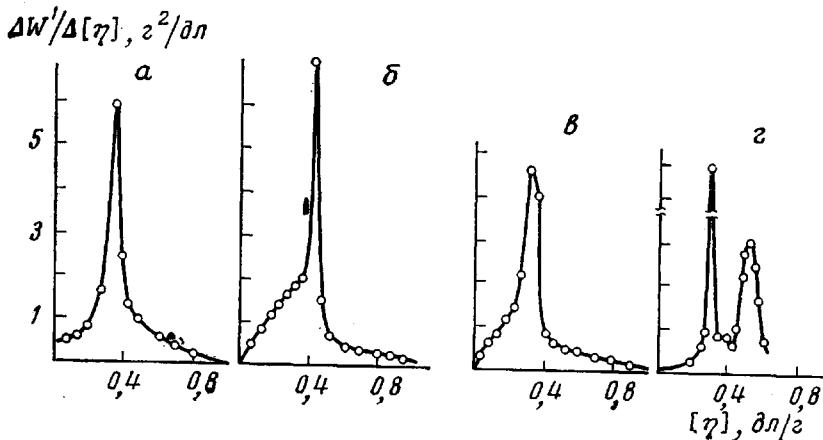


Рис. 3. Дифференциальные кривые ММР полистирола, полученного при инициировании перекисями IV (a, б) и III (c, d) при концентрации 0,0847 моль/л; конверсия, %: 10 (a, c) и 100 (б, d); $T^\circ, \text{С}$: 90 (a, c) и 100 (б, d)

турном интервале 70–90°. Наличие перекисных групп в полистироле подтверждено также кинетикой полимеризации винильных мономеров, инициированной полученным «активным» полистиролом.

Значения ММ полистирола, выделенного в начальной стадии полимеризации (при конверсии 10%), находятся в обратной зависимости от инициирующей активности перекисей, их концентрации и температуры и лежат в пределах $(56\text{--}575) \cdot 10^3$, а полистирола, полученного в присутст-

Средние значения скоростей полимеризации v_π , констант скоростей полимеризации k_π и инициирования k_i , эффективных энергий активации реакции полимеризации E_π и инициирования E_i при различных температурах и концентрациях перекисей

| Инициатор | $T, ^\circ\text{C}$ | $v_\pi \cdot 10^6, \text{ моль/л·сек}$ | | | | $k_\pi \cdot 10^4$ моль $^{-1/2} \cdot \text{л}^{1/2}/\text{сек}$ | $k_i \cdot 10^6$ ккал/моль | E_π | E_i | | | | |
|-----------|---------------------|--|--------|--------|--------|--|-------------------------------|---------|-------|--|--|--|--|
| | | концентрация перекиси [I], моль/л | | | | | | | | | | | |
| | | 0,00565 | 0,0282 | 0,0565 | 0,0847 | | | | | | | | |
| I | 70 | 2,20 | 4,96 | 7,02 | 8,60 | 0,34 | 0,84 | 18,7 | 24,0 | | | | |
| | 80 | 4,10 | 9,46 | 14,60 | 18,46 | 0,69 | 2,00 | | | | | | |
| | 90 | 9,47 | 20,90 | 28,70 | 38,43 | 1,48 | 5,61 | | | | | | |
| II | 70 | 2,38 | 5,20 | 7,06 | 9,36 | 0,36 | 0,94 | 18,5 | 23,7 | | | | |
| | 80 | 4,41 | 9,67 | 14,40 | 18,83 | 0,72 | 2,09 | | | | | | |
| | 90 | 9,80 | 21,50 | 32,67 | 40,50 | 1,55 | 6,34 | | | | | | |
| III | 70 | 2,56 | 5,20 | 7,24 | 9,27 | 0,37 | 0,98 | 18,3 | 23,9 | | | | |
| | 80 | 4,79 | 10,47 | 14,79 | 17,07 | 0,75 | 2,18 | | | | | | |
| | 90 | -- | 24,43 | 31,23 | 39,70 | 1,66 | 6,74 | | | | | | |
| IV | 70 | 2,34 | 4,91 | 8,23 | 10,01 | 0,46 | 1,02 | 18,6 | 24,0 | | | | |
| | 80 | 5,56 | 12,27 | 18,10 | 23,51 | 1,04 | 3,33 | | | | | | |
| | 90 | 11,50 | 26,04 | 37,11 | 45,24 | 2,30 | 8,60 | | | | | | |

вии гидроперекиси IV в тех же условиях – в пределах $(75-435) \cdot 10^3$. Зависимость обратной величины степени полимеризации ($1/\bar{P}$) от скорости реакции имеет прямолинейный характер (рис. 2). Аналогичный характер имеет и зависимость $\frac{1}{\bar{P}}/(I)$ от обратной величины скорости полимеризации.

Это дает возможность заключить, что исследуемые гидропероксиперекиси практически не принимают участия в реакциях передачи цепи.

Кривые ММР полистирола, полученного в присутствии моногидроперекиси IV в начальной и конечной стадиях полимеризации (рис. 3, а, б) унимодальны с хорошо выраженным максимумом в области значений $[\eta]=0,35 \text{ дL/g}$, который незначительно смещен в более высокомолекулярную область при практической полной конверсии мономера ($[\eta]=-0,44 \text{ дL/g}$). Аналогичный унимодальный характер имеет и кривая ММР полистирола, полученного в присутствии диперекисного соединения I (рис. 3, в). Однако при более высокой температуре и полной конверсии мономера (рис. 3, г) на кривой ММР появляется небольшой второй максимум в области больших значений $[\eta]$. Эти данные наряду с данными кинетических и ИК-спектроскопических исследований свидетельствуют о том, что в интервале исследуемых температур инициирование гидропероксиперекисями протекает подобно гидроперекиси изопропилбензола, а при 100° и выше с увеличением глубины полимеризации в процесс инициирования, по-видимому, начинают вовлекаться и перекисные группы, вошедшие в состав макромолекул.

Таким образом, особенность инициирующего действия гидропероксиперекисей *n*-диизопропилбензола заключается в том, что они инициируют полимеризацию преимущественно за счет радикалов, образующихся при расщеплении гидроперекисной группы. Полученный при этом полимер содержит концевые перекисные группы и может быть использован для синтеза блок-сополимеров.

Львовский политехнический
институт

Поступила в редакцию
4 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Дикий, М. С. Вайда, В. А. Пучин, Ж. органич. химии, 12, 1237, 1976.
2. Е. Т. Денисов, Л. Н. Денисова, Докл. АН СССР, 157, 907, 1964.