

**О МЕХАНИЗМЕ РАСПАДА ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИМИНОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ
ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ**

Трубников А. В., Гольдфейн М. Д., Степухович А. Д.

Иминоксильные радикалы широко используются для кинетических исследований радикальной полимеризации, инициированной различными способами. Однако, как было показано нами ранее [1], эффективность ингибирования ими полимеризации стирола существенно зависит от типа инициатора (азосоединение или перекись). В настоящей работе рассмотрен механизм реакций, приводящих к снижению ингибирующей активности иминоксилов при полимеризации виниловых мономеров, инициированной перекисью бензоила (ПБ).

Очистку мономеров и инициаторов, освобождение мономеров от растворенного в них кислорода воздуха, полимеризацию и измерение ее кинетики проводили как описано в работе [1]. Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре ЭПР-2М, электронные и ИК-спектры – на спектрофотометрах СФ-4А, «Specord IR-71» соответственно. В качестве ингибиторов использовали 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиридин-1-оксиловый эфир- α -циано- β -дифенилакриловый кислоты (I), 2,2,6,6-тетраметил-4-салцилальминопиридин-1-оксил (II), 2,2,6,6-тетраметил-4-бензоилпиридин-1-оксил (III), 2,2,6,6-тетраметил-4-пальметилимино-пиридин-1-оксил (IV), 2,2,6,6-тетраметил-4-стеарилимино-пиридин-1-оксил (V). Стабильные радикалы синтезированы и очищены в ИХФ АН СССР и НИИХимполимер. Гептан марки х.ч. сушили CaCl_2 и перегоняли при атмосферном давлении.

Зависимости периодов индукции полимеризации стирола и метилметакрилата (ММА) от концентрации иминоксилов имеют слабо выраженный нелинейный характер (рис. 1). В отсутствие побочных реакций скорость расхода ингибитора должна быть равна скорости инициирования, т. е.

$$w_{\text{и}} = [\text{In}] / \tau, \quad (1)$$

где $[\text{In}]$ – концентрация ингибитора, τ – величина периода индукции, $w_{\text{и}} = 2fk_{\text{расп}}[\text{ПБ}] = 5 \cdot 10^{-6} [\text{ПБ}]$ моль/л·с [2]. На рис. 1 пунктирная прямая 1 построена по уравнению (1). Видно, что скорость расхода радикалов больше скорости инициирования. Так как в течение индукционного периода ингибитор взаимодействует в основном с полимерными радикалами, в идентичных условиях стехиометрический коэффициент ингибирования не должен зависеть от типа инициатора (например, ПБ или ДАК). На рис. 1 приведена зависимость τ от $[\text{In}]$ (прямая 2), которая была бы получена при $\mu_{\text{ДАК}} = \mu_{\text{ПВ}}$ (μ – стехиометрический коэффициент). Большой угловой коэффициент прямой 2 по сравнению с прямой 1 обусловлен, как было установлено нами [1, 3], реакцией регенерации ингибитора ($\mu > 1$). Сравнение экспериментальной зависимости τ от $[\text{In}]$ с прямой 2 показывает, что между иминоксилами и молекулой ПБ существует взаимодействие, приводящее к более быстрому расходу стабильных радикалов. Если реакцию проводить на воздухе в гептане, то иминоксилы не расходуются

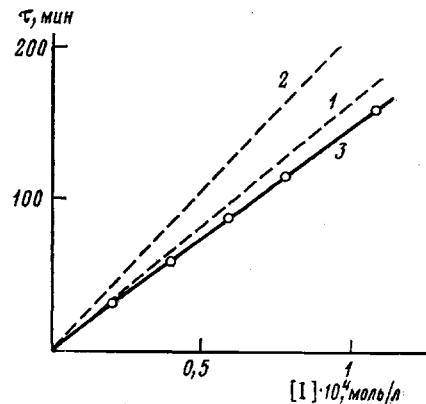


Рис. 1. Зависимость индукционного периода полимеризации MMA, инициированной ПБ ($[\text{ПБ}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л), от концентрации иминоксила I при 60°: 1, 2 – расчет, 3 – эксперимент

даже при 10-кратном избытке ПБ и 60°, что было установлено методом ЭПР. По-видимому, взаимодействие иминоксилов с ПБ приводит к индуцированному распаду перекиси. Действительно, образующиеся при распаде ПБ в гентане в присутствии кислорода бензоатные и перекисные радикалы не реагируют с иминоксилами [4]. Следовательно, иминоксины не расходуются. Электронные спектры продуктов реакции иминоксилов с радикалами, образующимися при распаде ДАК в мономерах (при

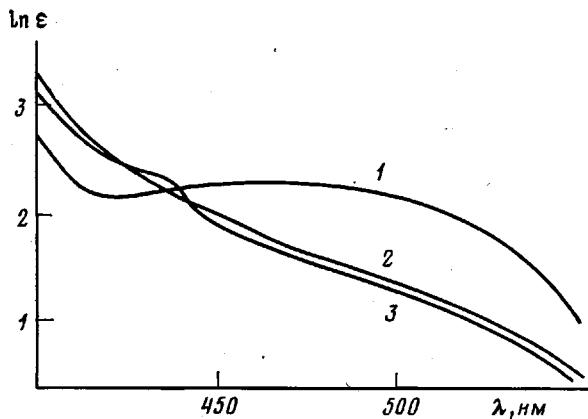
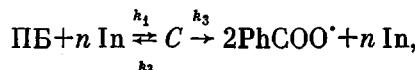


Рис. 2. Электронные спектры продуктов взаимодействия иминоксила I с ДАК и с ПБ в ММА: 1 — I, 2 — продукт реакции иминоксила I с ПБ, 3 — с ДАК

60°), и с ПБ (при 30°, когда можно пренебречь термическим распадом ПБ), одинаковы (рис. 2). В ИК-спектрах растворов ПБ и иминоксилов в мономерах в атмосфере азота с течением времени при 30° уменьшается интенсивность полосы, принадлежащей колебаниям $-C-O-O-C$ в ПБ (1000 cm^{-1}), и полосы колебаний связи $N-O^{\cdot}$ в иминоксиле (1370 cm^{-1}). Эти данные подтверждают предположение о распаде ПБ в присутствии иминоксилов.

Влияние иминоксилов на распад радикальных инициаторов перекисного типа изучалось ранее. Так, было показано, что скорость распада ПБ в ДМФ, а также перекисей трет-бутила и дикумила в бензоле не зависит от присутствия иминоксилов [5, 6]. С другой стороны, наблюдалось ускорение распада перекиси ацетилбензоила в CCl_4 [7] и дициклогексисильшероксидикарбоната в бензоле и хлорбензоле [8] с образованием свободных радикалов и нерадикальных продуктов соответственно. Таким образом, механизм взаимодействия перекисей со стабильными иминоксильными радикалами определяется химическим строением перекиси и природой растворителя. Так как ПБ сравнительно сильный акцептор электронов, а иминоксины способны выступать в качестве доноров [9], по-видимому, первой стадией индуцированного распада является образование донорно-акцепторного комплекса иминоксила с молекулой ПБ, в котором облегчается разрыв перекисной связи:



где C — комплекс, n — координационное число комплекса. Используя квазистационарное приближение ($d[C]/dt=0$), получаем уравнение, описывающее изменение концентрации бензоатных радикалов во времени

$$d[PhCOO^{\cdot}]/dt = \frac{2k_1k_3}{k_2+k_3} [ПБ][In]^n$$

Так как при ингибиционной полимеризации $[ПБ] \gg [In]$, скорость дополнительного инициирования w_d , вызванного индуцированным распадом

ПБ, выражается формулой

$$w_d = k_{\phi} \cdot [In]^n,$$

в которой $k_{\phi} = \frac{2fk_1k_3}{k_2+k_3} \cdot [\text{ПБ}]_0$, где $[\text{ПБ}]_0$ — начальная концентрация перекиси.

Суммарная скорость расхода ингибитора в течение времени t записывается в виде

$$w_c = -\frac{d[In]}{dt} = \frac{1}{\mu} (w_d + k_{\phi}[In]^n) \quad (2)$$

Уравнение (2) позволяет определить величину n , вычислив w_c путем графического дифференцирования зависимости $[In]$ от времени, полученной методом ЭПР. Для всех изученных иминоксилов n оказалось равным единице (рис. 3). Значения μ , использованные при вычислении n , получены при ингибировании полимеризации, инициированной ДАК [4, 3].

Для величин k_2 и k_3 должно выполняться соотношение $k_2 \gg k_3$, так как в противном случае значение w_d в начале индукционного периода окажется во много раз больше скорости инициирования за счет термического распада ПБ w_d . Действительно, при $k_2 \ll k_3$ $w_d \approx fk_1 [\text{ПБ}]_0 \cdot [In]$. Так как прямая реакция образования донорно-акцепторных комплексов проходит обычно с очень высокой скоростью ($k_1 = 10^{10}$ л/моль·с [10]), а $[In]_0 \sim 10^{-4}$ моль/л, $w_d \gg w_i = 2fk_{\text{расп}} [\text{ПБ}]_0$. Экспериментальные данные, однако, указывают на то, что в начале индукционного периода величины w_i и w_d соизмеримы. Скорость расхода иминоксила при инициировании полимеризации ПБ в ~ 2 раза больше, чем при инициировании ДАК с $\mu_{\text{ДАК}} = \mu_{\text{ПВ}}$ (рис. 1). Следовательно, $k_2 \gg k_3$ и k_{ϕ} можно пред-

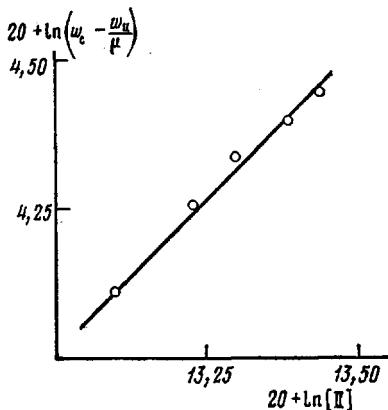


Рис. 3. Определение координатного числа комплекса ПБ-II (стирол, 60°)

Эффективные константы скорости распада ПБ под влиянием иминоксилов в стироле и MMA при 60°

Иминоксил	Значение $Kk_1 \cdot 10^3$ (л/моль·с) в	
	стироле	MMA
I	5	3
II	6	3
III	15	8
IV	18	6
V	16	4

ставить в виде $k_{\phi} = 2f[\text{ПБ}]_0 K \cdot k_3$, где $K = k_1/k_2$ — константа равновесия комплексообразования. Интегрируя уравнение (2) при $n=1$, получаем

$$\frac{w_i + k_{\phi}[In]}{w_i + k_{\phi}[In]_0} = \exp \left(-\frac{k_{\phi}t}{\mu} \right) \quad (3)$$

Выражение (3) позволяет определить значения Kk_3 для иминоксилов (таблица). Эффективная энергия активации распада ПБ в комплексе значительно ниже, чем у свободной молекулы (126 кДж/моль [2]). Для рас-

пада в присутствии ингибитора II в стироле, например, ее значение равно 80 ± 8 кДж/моль. Таким образом, иминоксильные радикалы непригодны для определения скоростей реакций зарождения цепей при полимеризации виниловых мономеров, инициированной ПБ.

В заключение приносим глубокую благодарность Э. Г. Розанцеву и Л. А. Скрипко за предоставление стабильных радикалов, использованных в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Трубников А. В., Гольдфайн М. Д., Степухович А. Д., Рафикова Э. А. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 6, с. 419.
2. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Наука, 1966, с. 44.
3. Трубников А. В., Гольдфайн М. Д., Степухович А. Д. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 10, с. 733.
4. Шилов Ю. Б., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 8, с. 1849.
5. Бейлерян Н. М., Согомонян Б. П., Чалтыкян О. А. Кинетика и катализ, 1972, т. 13, вып. 5, с. 1131.
6. Кавун С. М., Бучаченко А. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, № 8, с. 1483.
7. Рыков С. В., Шолле В. Д. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, № 10, с. 2351.
8. Карташева З. С., Касацкина О. Т., Гагарина А. Б., Эмануэль Н. М. Докл. АН СССР, 1981, т. 259, № 4, с. 885.
9. Абакумов Г. А., Тихонов В. Д., Разуваев Г. А. Докл. АН СССР, 1969, т. 187, № 3, с. 571.
10. Breward C., Lehn I. M. J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, № 16, p. 4987.

Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
14.V.1982

УДК 541.64:542.954

К РАСЧЕТУ КОНСТАНТ СКОРОСТИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

*Курицын Л. В., Соколов Л. Б., Бобко Л. А.,
Мерщикова Е. Ю.*

Би- и многокомпонентные растворители в настоящее время находят широкое применение в практике поликонденсационного синтеза полимеров [1, 2]. Это связано с большими синтетическими возможностями таких растворителей за счет их целенаправленного влияния на поликонденсацию. Последнее осуществляется путем избирательного действия различных компонентов сложного растворителя на разные факторы процесса.

В этой связи большой интерес представляет разработка способов прогнозирования поликонденсации в таких многокомпонентных растворителях, поскольку судить о скорости процесса в них по данным для каждого из компонентов невозможно из-за их взаимного влияния.

В настоящей работе для расчета кинетики поликонденсации ароматических диаминов и дихлорангидридов в сложных растворителях использовали многопараметровое корреляционное уравнение [3]

$$\lg k_i' = \lg k_{\text{oo}} + [\rho\sigma^- + \rho'\sigma^+ + RS + q(1 + \sigma^+ \cdot S)] + \frac{E_{\text{oo}} - 5730[\rho\sigma^- + \rho'\sigma^+ + RS + q(1 + \sigma^+ \cdot S)]}{19,1} \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right). \quad (1)$$