

Т. И. ЮРЖЕНКО, В. А. ПУЧИН и К. С. ГРИГОРЬЕВА

## ОБ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ ТРЕТИЧНЫХ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ И ВЛИЯНИИ ИХ НА СТЕПЕНЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 4 X 1950)

В работе (1) впервые было показано, что такие алкильные перекисные соединения, как Т-бутилгидроперекись и Т-амилгидроперекись, при эмульсионной полимеризации по иницирующей активности значительно превосходят перекись водорода, перборт натрия, персульфат калия и органическую перекись бензоила. О роли перекисей и механизмах их действия в процессах полимеризации имеется большое число отече-



Рис. 1. Скорость полимеризации стирола при 85° в присутствии: I —  $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ ; II —  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ ; III —  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ; IV —  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COOH}$  при концентрации 0,0566 М/л

ственных работ (2-4). Развитие работ авторов статьи нашло отражение в американских работах (5, 6).

В настоящей работе исследованы в качестве инициаторов третичные гидроперекиси в последовательном ряду: алкильная: Т-бутилгидроперекись I; алкиларильные: фенилизопропилгидроперекись II, метилдифенилметилгидроперекись (гидроперекись 1,1-дифенилэтана) III и арильная: трифенилметилгидроперекись IV. Целью данной работы является выяснение значения для иницирования природы углеводородных радикалов: метила и фенила, которые входят в состав третичных гидроперекисей и образуют третичные радикалы в такой последовательности: чисто алкильные, смешанные — алкиарильные и чисто арильные.

Синтез и характеристика исследуемых гидроперекисей описаны в статье (7). Иницирующая активность оценивалась по скорости полимеризации стирола в жидкой фазе, которая измерялась dilatометри-

чески. Опыты проводились при 70, 85 и 100° при разных концентрациях гидроперекисей.

Из рис. 1 видно, что для гидроперекисей I, II и III кривые, выражающие скорость полимеризации, носят прямолинейный характер, что дало возможность по графикам, определить среднюю скорость полимеризации  $\Delta[M]/\Delta t$  М/л·час. Для IV отмечается замедление реакции со временем. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Скорость полимеризации стирола  $\Delta[M]/\Delta t$  М/л·час

Гидропере- киси	$t, ^\circ\text{C}$	Концентрации гидроперекисей $M/l$				
		0,00566	0,0283	0,0566	0,0849	0,1132
I	70	0,0609	0,112	0,150	0,175	0,200
	85	0,222	0,425	0,500	0,550	0,600
	100	0,653	1,312	1,550	1,725	1,900
II	70	0,113	0,200	0,275	0,332	0,375
	85	0,337	0,750	0,975	1,137	1,275
	100	0,950	2,450	3,55	4,400	5,100
III	70	0,185	0,465	0,650	0,800	—
	85	0,435	1,030	1,655	2,570	—
	100	1,275	4,485	Характер взрыва		
IV	70 { 5 час. 10 "	0,172	—	0,314	0,225	0,230
		0,160	—	0,262	0,208	0,208
	85 { 5 " 10 "	0,392	0,448	4,460	0,331	0,322
		0,305	0,357	0,383	0,298	0,283
	100 { 5 " 5 "	0,700	0,746	0,775	0,737	0,697

Из табл. 1 и рис. 1 видно, что по возрастанию иницирующей активности первые три гидроперекиси располагаются в последовательный ряд: I, II, III, т. е. в такой же последовательности, как и по возрастанию скорости термического распада. Таким образом, иницирующая активность исследуемых третичных гидроперекисей изменяется симбатно скорости термического распада их и, как видим, наиболее активным инициатором оказалась вновь синтезированная гидроперекись 1,1-дифенилэтана.

В общем из полученных результатов следует, что такой структурный фактор, как углеводородный радикал, оказывает весьма существенное влияние на иницирующую активность гидроперекисей: при введении в третичный радикал фенила она повышается, а метила — понижается.

Поведение в качестве инициатора чисто арильной гидроперекиси IV, повидимому, объясняется тем, что при ее распаде возможно образование свободного радикала трифенилметила. Это соображение отчасти подтверждается тем, что как в опытах по термическому распаду, так и по полимеризации наблюдается появление оранжево-желтой окраски, характерной для данного свободного радикала.

#### Влияние третичных гидроперекисей на степень полимеризации

Для исследования были использованы образцы полистирола, которые отбирались в конце опыта при глубине полимеризации на 60—70%.

Молекулярный вес определялся вискозиметрически. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Средний молекулярный вес полистирола при разных концентрациях гидроперекисей и температуре

Гидроперекиси	t, °C	Концентрации гидроперекиси M/л					
		0	0,00568	0,0283	0,0566	0,0849	0,1132
I	70	137 000	83 330	59 840	46 800	32 140	29 030
	85	107 000	72 159	46 730	37 360	34 020	26 470
	100	95 000	69 270	41 300	35 730	30 720	27 600
II	70		73 764	43 640	29 160	25 650	21 330
	85		57 700	31 200	26 430	21 340	
	100		53 380	31 120	25 645	20 390	
III	70		59 440	31 660	18 070	13 940	—
	85		—	21 700	15 167	12 540	—
	100		41 890	19 480	11 240	—	—
IV	85		50 400	29 950	22 310	18 600	—

Из полученных данных видно, что молекулярный вес полимера находится в обратной зависимости от иницирующей активности гидроперекисей, а значит, и скорости полимеризации. Но последняя, кроме зависимости ее от природы гидроперекиси, обуславливается также температурой и концентрацией инициатора.

Для анализа приведенных данных была рассчитана величина, выражающая произведение среднего молекулярного веса на скорость полимеризации:  $\overline{SH} \times \Delta[M]/\Delta t$ .

При сравнении данных весьма важно то, что величина  $\overline{SH} \times \Delta[M]/\Delta t$  при одинаковых концентрациях инициатора и температуре возрастает с повышением иницирующей активности гидроперекиси. Это указывает на то, что при одинаковых скоростях полимеризации и температуре средний молекулярный вес полимера возрастает с повышением иницирующей активности гидроперекиси (см. рис. 2).

Отсюда вытекает важное следствие, что с более активными гидроперекисными инициаторами при одинаковых скоростях полимеризации получают и более высокомолекулярные полимеры.

Из полученных данных следует, что процесс иницированной полимеризации в большой мере зависит от природы применяемого инициатора: фенильные радикалы, входящие в состав смешанных алкиларильных третичных гидроперекисей, оказывают благоприятное влияние как на скорость полимеризации, так и на качество получаемых полимеров.

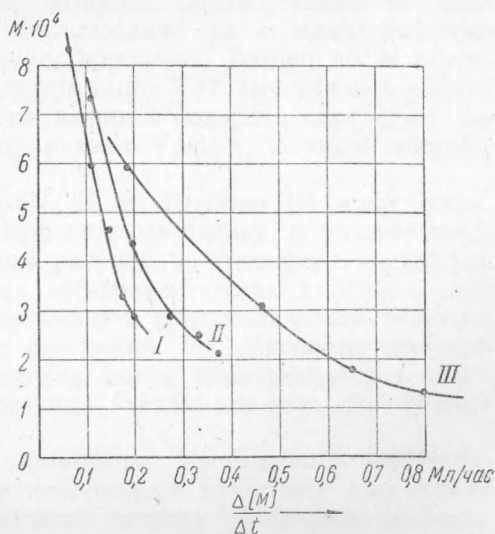


Рис. 2. Зависимость среднего молекулярного веса полистирола от скорости полимеризации стирола с гидроперекисями: I —  $(CH_3)_3COOH$ ; II —  $C_6H_5(CH_3)_2COOH$ ; III —  $(C_6H_5)_2CH_2COOH$  при 70°

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Т. Юрженко, Г. Громова и В. Хайцер, ЖОХ, 16, 9, 1505 (1946).  
<sup>2</sup> С. Н. Данилов и О. П. Козьмина, ЖОХ, 1823 (1948). <sup>3</sup> М. Ф. Шостаковский, Вестн. АН СССР, 12, 13 (1948). <sup>4</sup> С. С. Медведев и соавт., ЖФХ, 27, 391 (1943). <sup>5</sup> R. Perry and K. Seltser, Modern Plastics, 25, 3, 134 (1947).  
<sup>6</sup> E. Vandenberg and G. Hulse, Ind. Eng. Chem., 40, 5, 932 (1948). <sup>7</sup> Т. И. Юрженко, Д. К. Толопко и В. Н. Пучин, ДАН, 74, № 1 (1950).