

Т. И. ЮРЖЕНКО, В. А. ПУЧИН и К. С. ГРИГОРЬЕВА  
**ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ИНИЦИИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ  
ТРЕТИЧНЫХ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ ПРИ ЭМУЛЬСИОННОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 2 VII 1953)

В работах (1, 2) было показано, что при полимеризации стирола в конденсированной фазе иницирующая активность третичных гидроперекисей в ряду: *t*-бутильгидроперекись, фенилизопропилгидроперекись и гидроперекись 1,1-дифенилэтана определяется их строением, т. е. она повышается при введении в третичный углеводородный радикал фенильных остатков. Скорость термического распада увеличивается в том же направлении; следовательно, иницирующая активность изменяется симбатно скорости термического распада.

Однако, как было показано раньше (3), при гетерогенной эмульсионной полимеризации иницирующее действие термически малоустойчивых перекисных соединений может не согласовываться со скоростью термического распада. Там же было показано, что своеобразный характер в поведении перекисных инициаторов при эмульсионной полимеризации проявляется еще и в том, что при изменении концентрации перекисного инициатора скорость полимеризации проходит через максимум, что затем было подтверждено работами и других авторов (4).

Целью настоящей работы является выяснение специфической роли водно-эмульсионной среды в процессе иницирования полимеризации ненасыщенных соединений в гетерогенных системах третичными гидроперекисями в таком последовательном ряду: *t*-бутильгидроперекись I, фенилизопропилгидроперекись II, гидроперекись 1,1-дифенилэтана III, трифенилметилгидроперекись IV в сравнении с перекисью бензоила V и персульфатом калия VI.

Иницирующая активность перекисных соединений изучалась при полимеризации стирола в эмульсиях следующего состава в граммах: стирола 15, воды 150, некаля (бутилнафталинсульфонокислый натрий) 3, карбоната натрия 0,4 и перекисных соединений переменные количества. Определение скорости полимеризации производилось dilatометрическим методом (5), разработанным для эмульсионной полимеризации. Исследования проводились при 40, 50 и 60°.

Из рис. 1 видно, что кривые, выражающие скорость полимеризации с перекисными соединениями I, II, III и IV, соответствуют приблизительно уравнению:

$$\frac{dx}{dt} = Kn(a-x)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $a$  — начальное количество мономера, выраженное в молях на литр эмульсии;  $x$  — количество мономера, прореагировавшего ко времени  $t$ , выраженному в минутах;  $Kn$  — константа скорости реакции полимеризации.

Константы скорости полимеризации рассчитывались по уравнению (1) и результаты опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Константы скорости полимеризации в эмульсиях при разных концентрациях перекисей и температуре

Перекисные соединения	Т-ра в °	Концентрации перекисей (моль/литр эмульсии)		
		0,522·10 <sup>-4</sup>	5,22·10 <sup>-4</sup>	52,2·10 <sup>-4</sup>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COOH . . . . .	40	—	0,00554	—
	50	0,00414	0,0120	0,00780
	60	0,00855	0,0254	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COOH . . . . .	40	—	0,0030	—
	50	0,00426	0,0063	0,00276
	60	0,00863	0,0131	—
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH . . . . .	40	—	0,00293	—
	50	0,00401	0,00540	0,00452
	60	0,00686	0,00968	—
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> . . . . .	40	—	0,00452	0,00823
	50	—	0,00934	0,0189
	60	—	0,0200	0,0381
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	40	—	—	0,00079
	50	—	0,00092	0,00146
	60	—	0,00152	0,00270

Из рис. 1 и табл. 1 видно, что по возрастанию иницирующей активности, выраженной по общей скорости полимеризации, перекисные соединения располагаются в такой ряд: I, VI, II, III и V, т. е. третичные ги-

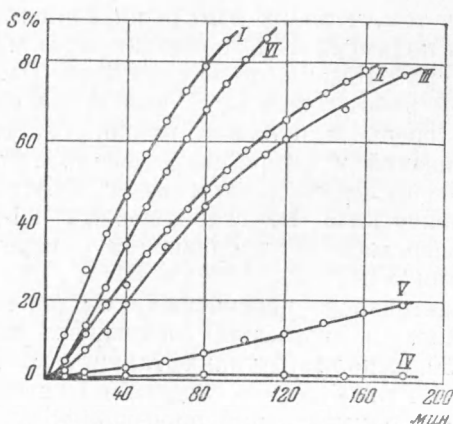


Рис. 1. Скорость полимеризации стирола при 50° в присутствии: I — (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COOH, II — C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>COOH, III — (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH, IV — (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>COOH, V — (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, VI — K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. при концентрации 0,000522 моль/литр эмульсии

дроперекиси (I, II, III), по сравнению с поведением их при полимеризации в конденсированной фазе, располагаются в обратной последовательности, а также обратно их скорости термического распада. Для объяснения такого порядка расположения гидроперекисей по иницирующей активности при эмульсионной полимеризации нами были опреде-

лены в этих же опытах (вискозиметрическим методом) молекулярные веса полимеров. Результаты этих измерений представлены на рис. 2.

Для эмульсионной полимеризации оказалось характерным, что молекулярный вес возрастает с увеличением скорости полимеризации, зависящей от природы гидроперекисей, т. е., например, с *t*-бутилгидроперекисью молекулярный вес и скорость полимеризации оказались выше, чем для гидроперекиси 1,1-дифенилэтана.

Для выяснения взаимозависимости между иницирующей активностью (определяемой природой гидроперекиси), общей скоростью и степенью полимеризации были рассчитаны значения скорости первичной реакции иницирования по соотношению:

$$V_A = \frac{V_{об}}{\bar{P}}, \quad (2)$$

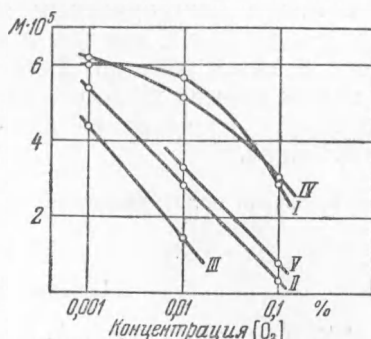


Рис. 2. Зависимость среднего молекулярного веса ( $M$ ) полистирола от концентрации перекисей: I —  $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ , II —  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$ , III —  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{COOH}$ , IV —  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , V —  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$ .

где  $V_A$  — скорость первичной реакции полимеризации (реакции иницирования), выраженная в молях на литр эмульсии в минуту;  $V_{об}$  — общая скорость полимеризации, выраженная в тех же величинах;  $\bar{P}$  — средняя степень полимеризации (см. табл. 2).

Из табл. 2 видно, что в противоположность поведению гидроперекисей при полимеризации в жидкой фазе иницирующая активность гидроперекисей (выраженная по скорости первичной реакции полимеризации — иницирования) в эмульсионной среде не согласуется с общей скоростью полимеризации.

Таблица 2

Значения скорости реакции иницирования при различных концентрациях перекисей и температурах

Перекиси	Т-ра в °	Концентрации перекисей (моль/литр эмульсии $\times 10^4$ )		
		$0,522 \cdot 10^{-4}$	$5,22 \cdot 10^{-4}$	$52,2 \cdot 10^{-4}$
$(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$ . . . . .	40	—	0,854	—
	50	0,658	2,10	2,20
	60	1,46	4,64	4,43
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$ . . . . .	40	—	0,80	1,80
	50	0,86	1,80	4,13
	60	1,66	4,84	16,0
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{COOH}$ . . . . .	40	—	1,41	—
	50	0,88	3,0	13,02
	60	1,60	7,0	—
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . . . . .	40	—	0,61	—
	50	1,39	4,05	13,3
	60	—	4,76	3,76

Как видим, у *t*-бутилгидроперекиси реакция иницирования меньше, а общая скорость полимеризации больше, в то время как у гидроперекиси 1,1-дифенилэтана реакция иницирования больше, а общая скорость полимеризации меньше.

Установленный характер поведения гидроперекисей как инициаторов эмульсионной полимеризации связан со специфическими особенностями

гетерогенной эмульсионной системы, определяющей распределение гидроперекисей по фазам. Нахождение перекисного инициатора в водной фазе в большей степени благоприятствует полимеризации в эмульсиях, так как в этом случае происходит образование полимеров большего молекулярного веса, что связано и с большей скоростью полимеризации, несмотря на пониженную скорость первичной реакции инициирования. Менее благоприятным является нахождение перекисного инициатора в олеофазах, так как в этом случае, вследствие присутствия инициатора в зонах реакции роста цепи, они в большей степени участвуют в реакциях обрыва цепи, что связано с понижением общей скорости полимеризации, несмотря на повышенную скорость первичной реакции инициирования.

Львовский политехнический  
институт

Поступило  
2 VII 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Т. И. Юрженко, В. А. Пучин, К. С. Григорьева, ДАН, 75, № 4, 547 (1950). <sup>2</sup> Т. И. Юрженко, Д. К. Толопко, В. А. Пучин, ДАН, 74, № 1 (1950). <sup>3</sup> Т. И. Юрженко, Г. Н. Громова, Б. Б. Хайцер, ЖОХ, 16, 9, 1505 (1946). <sup>4</sup> R. P. Perry, K. K. Seltser, *Modern Plastics*, 25, 3, 134 (1947), E. J. Vandenberg, G. E. Hulse, *Ind. Eng. Chem.*, 40, 932 (1948); C. F. Fryling, S. H. Landes, W. M. St. John, C. A. Uranesk, *ibid.*, 41, 986 (1949). <sup>5</sup> Т. И. Юрженко, Докторская диссертация, 1952.