

С. Д. СТАВРОВА, И. П. ЧИХАЧЕВА, М. Л. МУХИНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА И ПРОИЗВОДНЫХ ОКСАЗОЛА**

(Представлено академиком К. А. Андриановым 28 V 1974)

В течение последних лет внимание многих исследователей привлекают реакции, для которых в качестве первой стадии предполагается образование комплексов с переносом заряда (к.п.з.). Особый интерес представляет способность таких комплексов инициировать процессы как ионной, так и радикальной полимеризации. При исследовании взаимодействия третичных ароматических аминов с производными карбоновых кислот и полимеризации в их присутствии найдено, что наиболее эффективными являются инициирующие системы перекись бензоила — третичные ароматические амины (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Известно, что производные оксазолов, являясь эффективными люминофорами синего свечения, широко применяются в качестве активаторов при получении пластмассовых сцинтилляторов в присутствии перекиси бензоила (ПБ) в промышленных условиях (<sup>3</sup>). С другой стороны, можно ожидать, что электронодонорные производные 2,5-дифенилоксазола-1,3 (РРО) или 2,5-дифенилоксадазола-1,3,4 (РРД), аналогично третичным ароматическим аминам, будут взаимодействовать с перекисью бензоила.

Таблица 1

Допор	I, эв	$\lambda_{\text{max}}$ к.п.з., нм	
		ТЕРЕФХ	ТХФА
ТМПД	6,5	545	600
ДМТ	7,1	445	492
ДЭА	7,0	450	498
ДМА	7,3	440	468
РРД — N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8,14	345	350

В настоящей работе исследовалась полимеризация стирола, инициируемая системами ПБ — производные РРО, РРД. Спектральные исследования проводились на спектрофотометрах СФ-4 и UR-20. Кинетика полимеризации стирола при 60° изучалась dilatометрическим методом.

Молекулярные веса полимеров определяли вискозиметрически из бензольных растворов.

Для оценки электронодонорной способности производных оксазола и оксадазола спектрально изучено взаимодействие 2-*n*-диметиламинофенил-5-фенилоксадазола-1,3,4 (РРД — N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) с терефталойлхлоридом (ТЕРЕФХ) и тетрафторфталевым ангидридом (ТХФА). При сливании растворов исходных компонентов наблюдалось появление лимонной окраски, а в электронных спектрах поглощения — новой полосы, сдвинутой в область больших длин волн по сравнению с поглощением индивидуальных компонентов (рис. 1), что свидетельствует об образовании комплексов с переносом заряда (к.п.з.). При сравнении  $\lambda_{\text{max}}$  полос поглощения комплексов РРД — N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, третичных ароматических аминов: тетраметил-*n*-фенилендиамин (ТМПД), диметил-*n*-толуидина (ДМТ), диэтиланилина (ДЭА), диметиланилина (ДМА) с ТЕРЕФХ видно (табл. 1), что  $\lambda_{\text{max}}$  комплекса с РРД — N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> находится в наиболее коротковолновой области, т. е. оксазол обладает наименьшей электронодонорной способностью:

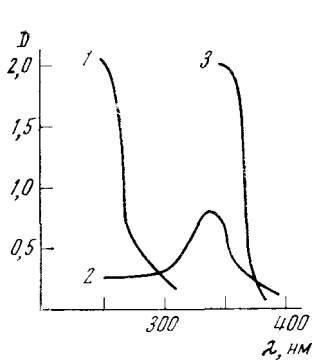


Рис. 1

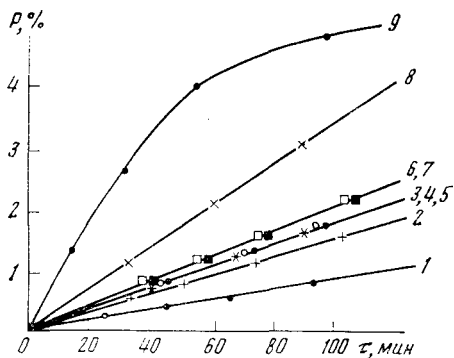


Рис. 2

Рис. 1. Электронные спектры поглощения в растворе бензола: 1 — ТЕРЕФХ, 2 — РРД —  $N(CH_3)_2$ , 3 — ТЕРЕФХ + РРД —  $N(CH_3)_2$ ; [РРД —  $N(CH_3)_2$ ] = 0,0002 мол/л, [ТЕРЕФХ] = 0,008 мол/л

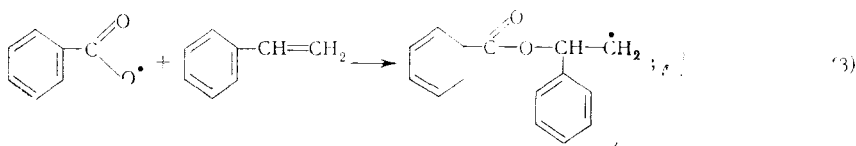
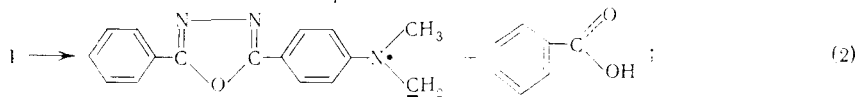
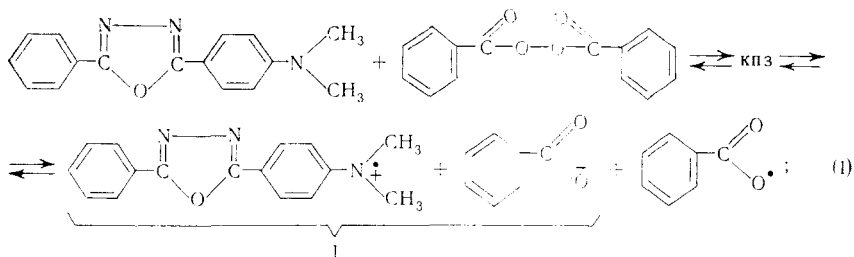
Рис. 2. Полимеризация стирола в массе в присутствии систем ПБ — Д, где Д = РРО —  $NH_2$  (1); РРО —  $NO_2$  (2); РРО (3); РРД (4); Стирол + ПБ (5); РРО — Br (6); РРО — Cl (7); РРД —  $N(CH_3)_2$  (8); РРО —  $N(CH_3)_2$  (3). [ПБ] = 0,0041 мол/л; [Д] = 0,0189 мол/л;  $t = 60^{\circ}$

ТМПД > ДЭА > ДМТ > ДМА > РРД —  $N(CH_3)_2$ . В соответствии с известным уравнением (5)

$$h\nu = I - E + C$$

вычислено значение потенциала ионизации РРД —  $N(CH_3)_2$ , равное 8,14 эв.

Предполагается, что первой стадией взаимодействия аминов с ПБ является образование комплекса (6). По аналогии с третичными ароматическими аминами, схему взаимодействия ПБ и РРД —  $N(CH_3)_2$  можно написать следующим образом:



Согласно приведенной схеме при распаде к.п.з. образуется бензоатный радикал, способный инициировать полимеризацию винильных мономеров. При сравнении скоростей полимеризации стирола в массе, инициированной одной перекисью и системами ПБ — производные оксазолов (рис. 2), оказалось, что только электронодонорные производные оксазола и оксадиазола РРД —  $N(CH_3)_2$ , РРО —  $N(CH_3)_2$  увеличивают скорость; галогенпроизводные незначительно влияют на скорость, а — $NH_2$ - и — $NO_2$ - производные ингибируют реакцию. Возрастание скорости полимеризации объясняется увеличением концентрации бензоатных радикалов, образующихся

при распаде комплексов  $\text{PPD}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{PPO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  с ПБ, что подтверждает предложенную схему.

Из теории к.п.з. известно, что с увеличением полярности среды возрастает константа распада комплекса, и, соответственно, можно ожидать увеличения скорости полимеризации, инициированной такими комплексами. В данной работе исследована полимеризация стирола в растворе ацетонитрила ( $DK=38,5$ ), инициированная ПБ и производными оксазола. И в этом случае скорость полимеризации в растворе выше, чем в массе, только в присутствии  $\text{PPO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ .

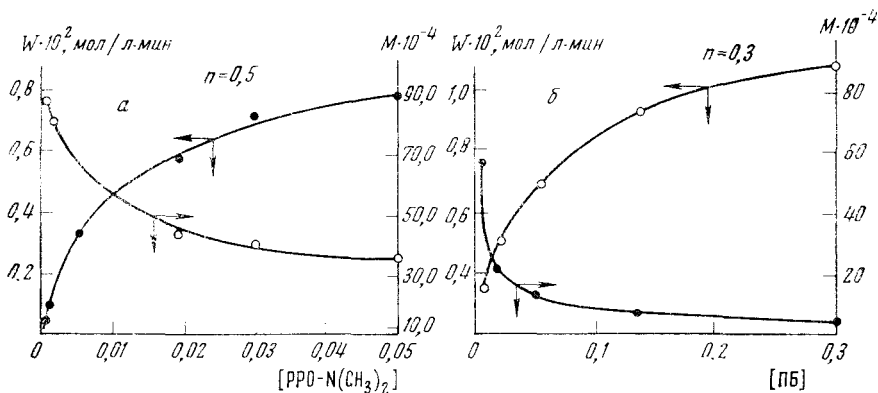


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации стирола в массе ( $W$ ) и величины молекулярных весов полимеров ( $M$ ) от концентрации  $\text{PPO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  при  $[\text{ПБ}]=0,0041$  мол/л (а) и ПБ при  $[\text{PPO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]=0,001$  мол/л (б);  $t=60^\circ$

Для подробных кинетических исследований полимеризации стирола выбрана система ПБ —  $\text{PPO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . При исследовании зависимости скорости полимеризации от концентрации оксазола и перекиси (рис. 3) найдено, что начальная скорость возрастает с увеличением концентрации  $\text{PPO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (рис. 3а) только до определенного значения (0,0189 мол/л). При относительно высоких концентрациях оксазола быстрее достигается предельная конверсия полимеризации. Полученные данные, по-видимому, объясняются тем, что при повышенных концентрациях оксазол, по аналогии с третичными ароматическими аминами, ингибирует процесс полимеризации (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Вычислен порядок реакции по амину ( $n$ ), который равен 0,5. В случае изменения концентрации ПБ также наблюдается запределение скорости при возрастании концентрации перекиси (рис. 3б). Экспериментальные данные объясняются неэффективным распадом перекиси при больших ее концентрациях. Порядки реакции по перекиси и по мономеру равны 0,3 и 1 соответственно. На основании экспериментальных данных получено уравнение для общей скорости полимеризации стирола:

$$W = K[\text{PPO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]^{0,5} [\text{ПБ}]^{0,3} M.$$

Энергия активации реакции, определенная в интервале температур  $50-70^\circ$ , равна 17,4, против 21 ккал/моль, полученной при полимеризации стирола, инициированной одной ПБ, т. е. наличие реакции комплексообразования  $\text{PPO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  с ПБ приводит к уменьшению общей энергии активации полимеризационного процесса.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступило  
28 V 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Д. Ставрова, И. П. Чихачева, Н. В. Абдусаламова, Тез. докл. на симпозиуме «Полимеры-73», Варна, 1973, стр. 185. <sup>2</sup> И. П. Чихачева, С. Д. Ставрова, Уч. зап. Моск. инст. тонк. хим. технол. им. М. В. Ломоносова, т. 1, в. 3, 60, 120 (1971). <sup>3</sup> О. А. Гундер, Т. Л. Рапога, Сб. Сцинтилляторы и органические люминофоры, в. 1, Харьков, 1973, стр. 11. <sup>4</sup> R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., v. 72, 600 (1950). <sup>5</sup> И. П. Ромм, Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, Донорно-акцепторная связь, М., 1973. <sup>6</sup> L. Horner, E. Schwenk, Angew. Chem., v. 6, 411 (1949).