

УДК 541(64+127+515) + 311.16

Корреляционная зависимость начальной скорости полимеризации изопрена, инициированной пероксидом водорода, от типа растворителя

В.П. Бойко¹, В.К. Грищенко¹, Р.Г. Макитра², Г.Г. Мидяна², Е.Я. Пальчикова³

¹Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

²Отделение физико-химии горючих ископаемых Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины
3а, ул. Научная, Львов, 79060, Украина

³Институт геологии и геохимии горючих ископаемых НАН Украины
3а, ул. Научная, Львов, 79060, Украина

Начальная скорость полимеризации изопрена под действием пероксида водорода зависит от свойств растворителей. В первую очередь на изучаемый процесс влияет электрофильная сольватация пероксида водорода и, в меньшей степени, неспецифические взаимодействия в системе.

Ключевые слова: пероксид водорода, скорость полимеризации, растворители, корреляционный анализ.

Пероксид водорода (ПВ) имеет хорошие перспективы использования в качестве инициатора радикальной полимеризации ввиду его дешевизны и экологической безопасности [1]. Его достоинством является способность вводить в полимеры концевые гидроксильные группы, в результате чего полимеры приобретают способность вступать в реакции по этим группам. Таким путем, в частности, получают полиуретаны, обладающие ценным комплексом свойств и широкими возможностями практического использования.

ПВ является первым членом гомологических рядов пероксидов и гидропероксидов, которые являются основными инициаторами при получении полимеров. Большинство этих инициаторов получают обработкой соответствующих исходных продуктов именно ПВ, который вводит в них лабильную пероксидную связь О—О [2]. Замена (гидро)пероксидов на ПВ имела бы большое экономическое значение ввиду исключения необходимости их получения, и использования непосредственно пероксидной группы ПВ. Однако ряд обстоятельств не позволяет пока широко применять ПВ для получения полимеров, хотя в некоторых процессах он уже используется. Одним из таких процессов является получение олигодиенов с концевыми гидроксильными группами (НТРВ).

Полимеризация диенов под действием ПВ осуществляется в основном в растворах спиртов. Промышленное производство олигодиенов этим способом

проводится в растворах изопропилового или этилового спиртов. В литературе имеются отдельные сообщения об использовании других спиртов и некоторых иных растворителей, однако систематические исследования влияния роли растворителя в этом процессе не проводились. До сих пор остается неясным, какие именно характеристики растворителей оказывают основное влияние на скорость полимеризации и свойства получаемых олигомеров.

Для решения этой проблемы в настоящей работе приведены результаты определения начальной скорости полимеризации изопрена под действием ПВ в ряде растворителей различных классов и проведена обработка полученных данных методом многопараметровой корреляции на основании принципа линейности свободных энергий (ЛСЭ) [3, 4]. Этот метод позволяет определить зависимость кинетических характеристик процессов (в данном случае начальной скорости полимеризации) от различных свойств растворителей и, таким образом, выявить основные параметры растворителей, определяющие величину изучаемого свойства. Метод позволяет осознанно подходить к выбору растворителя для оптимизации условий данного процесса.

Экспериментальная часть.

Полимеризацию осуществляли при температуре 363 К. Полимеризационная смесь имела один и тот же состав, независимо от растворителя, а именно: изопрен 4,32 мл (3,60 моль/л); 33 % ПВ 0,67 мл

(0,60 моль/л), растворитель – до 12 мл.

Начальную скорость полимеризации находили из графика зависимости усадки системы от времени полимеризации dilatометрическим методом, принимая величину контракции изопрена при температуре 363 К, равную 34,5 мл/моль [5]. Величины начальной скорости находили усреднением результатов 3–5 параллельных опытов.

Результаты исследования и их обсуждение.

Начальная скорость полимеризации отражает влияние растворителя на все стадии процесса, в том числе и распад инициатора, и пропорциональна K_p , поэтому к ней правомерно применить принцип ЛСЭ.

В общем случае скорость процесса полимеризации описывается уравнением:

$$V_p = K_p[M][I]^{1/2} = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \{2fk_d\}^{1/2} [M][I]^{1/2}, \quad (1)$$

где: V_p – скорость полимеризации; K_p – константа скорости полимеризации; k_p, k_d, k_t – константы реакций роста цепи, разложения инициатора и обрыва цепи соответственно; f – эффективность инициирования; $[M]$ и $[I]$ – концентрации мономера и инициатора соответственно. Начальные скорости полимеризации

(V_o) найдены из начальных участков кривых полимеризации. Их значения в различных растворителях приведены в таблице. Как видно из этих данных, величины V_o варьируют в зависимости от растворителя в пределах одного порядка, от $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ (этилацетат, диэтиловый эфир) до $6-8 \cdot 10^{-5}$ л/(моль·с) (циклогексанон, бензиловый спирт и др.). Минимальные скорости наблюдаются для углеводородов и эфиров, максимальные – для большинства спиртов, однако четкой связи между значениями V_o и какими-либо свойствами растворителей, такими как их полярность, основность, параметр растворимости Гильдебранда (δ) установить не удалось. Отметим, что в ряду спиртов, вероятно, играет роль также и их строение, например для бутанолов V_o изменяется в таком порядке: *n*-бутанол > *изо*-бутанол > 2-бутанол > *трет*-бутанол. Очевидно, скорость иницируемой ПВ полимеризации будет зависеть от совместного влияния различных факторов.

ПВ является высокополярным веществом, а его химическая структура позволяет выступать ему в качестве как донора, так и акцептора водородных связей [6]. (Близкая по структуре вода обладает заметными значениями как основности по Пальму $B = 156$, так и электрофильности по Райхардту $E_T = 63,1$). Поэтому

Таблица. Начальные скорости полимеризации изопрена в различных растворителях $V_o \cdot 10^5$ л/(моль·с) и экспериментальные и рассчитанные по уравнению (3) значения $5 + \lg V_o$

| № | Растворитель | $V_o \cdot 10^5$ | $5 + \lg V_o$ | | |
|----|-----------------------|------------------|---------------|----------|------------------|
| | | | эксперимент | расчет | $\Delta \lg V_o$ |
| 1 | Гексан | 1,174 | 0,0697 | - 0,0843 | - 0,1540 |
| 2 | Циклогексан | 1,205 | 0,0810 | - 0,0182 | - 0,0992 |
| 3 | Бензол | 1,547 | 0,1895 | 0,2667 | 0,0772 |
| 4 | Толуол | 1,171 | 0,0686 | 0,2464 | 0,1778 |
| 5 | Циклогексен* | 8,985 | 0,9535 | 0,1544 | -0,7991 |
| 6 | Метанол | 4,248 | 0,6576 | 0,7478 | 0,0902 |
| 7 | Этанол | 4,175 | 0,6207 | 0,6759 | 0,0552 |
| 8 | <i>n</i> -Пропанол | 3,687 | 0,5667 | 0,6640 | 0,0973 |
| 9 | Изопропанол | 3,576 | 0,5534 | 0,5659 | 0,0125 |
| 10 | <i>n</i> -Бутанол | 5,815 | 0,7647 | 0,6828 | -0,0819 |
| 11 | Изобутанол | 4,779 | 0,6793 | 0,6022 | - 0,0771 |
| 12 | 2-Бутанол | 4,183 | 0,6215 | 0,5464 | - 0,0751 |
| 13 | <i>трет</i> -Бутанол | 3,163 | 0,5001 | 0,4022 | - 0,0979 |
| 14 | <i>n</i> -Пентанол | 4,506 | 0,6538 | 0,6724 | 0,0186 |
| 15 | <i>трет</i> -Пентанол | 3,361 | 0,5265 | 0,4629 | - 0,0636 |
| 16 | Циклогексанол | 5,520 | 0,7419 | 0,6723 | -0,0696 |
| 17 | Бензиловый спирт | 8,730 | 0,9410 | 0,9111 | -0,0299 |
| 18 | Аллиловый спирт | 6,510 | 0,8136 | 0,7535 | -0,0601 |
| 19 | 2-Метоксиэтанол | 5,365 | 0,7296 | 0,7920 | 0,0624 |
| 20 | Ацетон* | 3,591 | 0,5552 | 0,2135 | -0,3417 |
| 21 | 2-Бутанон* | 2,897 | 0,4619 | 0,2343 | -0,2277 |
| 22 | Циклогексанон* | 8,300 | 0,9191 | 0,3338 | -0,5853 |
| 23 | Диэтиловый эфир | 1,079 | 0,0330 | 0,1154 | 0,0824 |
| 24 | Тетрагидрофуран | 2,047 | 0,3111 | 0,2905 | -0,0206 |
| 25 | Диоксан | 2,605 | 0,4158 | 0,4110 | -0,0048 |
| 26 | Этилацетат | 0,914 | -0,0391 | 0,1343 | 0,1734 |

*–Данные, исключенные из расчета

ПВ может вступать с растворителем в различного вида взаимодействия посредством как специфической, так и неспецифической сольватации. Согласно принципу ЛСЭ, общее изменение свободной энергии в системе определяется как сумма отдельных взаимонезависимых энергетических эффектов [7]:

$$\Delta G = \Sigma \Delta g_i \quad (2)$$

Суммарный результат может быть определен посредством линейных многопараметровых уравнений свободной энергии в отдельных процессах Δg_i , учитывающих соответствующие изменения. В литературе описан ряд таких уравнений и используемых в них шкал характеристик растворителей. Нами для описания взаимодействий ПВ с растворителями различной природы выбрано расширенное шестипараметровое линейное уравнение типа Коппеля-Пальма [8], эффективность которого доказана как в области химической кинетики, так и для обобщения влияния свойств жидкой среды на ряд других равновесных физико-химических процессов, таких, как распределение веществ между двумя фазами, растворимость, набухание полимеров и др.:

$$\lg Y = a_0 + a_1 f(n^2) + a_2 f(\epsilon) + a_3 B + a_4 E_T + a_5 \delta^2 + a_6 V_M \quad (3)$$

В уравнении Y – изучаемая характеристика процесса (в нашем случае начальная скорость полимеризации V_0), функции $f(n^2)$ и $f(\epsilon)$ определяют поляризуемость и полярность жидкости, ответственные за неспецифическую сольватацию; B – основность по Пальму [9] и E_T – параметр электрофильности Райхардта [10] определяют кислотно-основные (специфические) взаимодействия, ответственные за специфическую сольватацию; δ^2 – параметр растворимости Гильдебранда пропорционален энергии когезии (самоассоциации) жидкой фазы, играющей важную роль в радикальных процессах (эффект клетки), а V_M – мольный объем растворителя. Значения соответствующих характеристик растворителей взяты из литературы [11]. Коэффициенты a_i , отражающие влияние соответствующих членов уравнения (4) на величину Y , как и значения парных коэффициентов r между Y и отдельными членами уравнения, множественный коэффициент корреляции R и среднеквадратичную ошибку s получают в результате компьютерного расчета. Методика расчета приведена в [3, 4].

При обобщении данных посредством уравнения (4) для использованных 26 растворителей получено шестипараметровое выражение с неудовлетворительно низким значением множественного коэффициента корреляции (R), равным 0,7417. Поэтому было проведено, в соответствии с методикой [3, 12], последовательное исключение из рассмотрения наиболее отклоняющихся данных до достижения приемлемого значения $R \geq 0,95$. После исключения циклогексана значение R возросло до 0,8958, циклогексанона – 0,9249, ацетона – 0,9465 и 2-бутанона 0,9617. Данные для оставшихся 22 растворителей с приемлемой

точностью обобщаются шестипараметровым уравнением:

$$5 + \lg V_0 = -2,2434 + (2,5526 \pm 0,7498)f(n^2) - (1,5185 \pm 0,600)f(\epsilon) - (0,0013 \pm 0,0003)B + (0,0417 \pm 0,0108)E_T + (0,0005 \pm 0,0004)\delta^2 + (0,0042 \pm 0,0017)V_M \quad (4)$$

где $R = 0,9637$ и среднеквадратичной ошибкой $s = 0,0784$.

Необходимость исключения кетонов указывает на особый механизм иницирования ПВ в растворах кетонов. Действительно, известно, что ПВ образует с кетонами гидроксилсодержащие гидропероксиды [2], а циклогексанон – смешанный пероксигидропероксид. В нашей работе [13] изучена полимеризация изопрена в растворе ацетона и особенности иницирования в этой системе, а в работе [14] проведено аналогичное исследование с циклогексаноном и установлено, что в этих растворителях иницирование осуществляется первичными радикалами, образующимися при распаде гидроксипероксидов. Используемый в настоящей работе метод многопараметровой корреляции позволил четко выявить эту особенность кетонов, что говорит о его большой эвристической эффективности. Исключение циклогексена также указывает на отличный путь иницирования полимеризации. Олефины плохо сополимеризуются с диенами под действием ПВ, а в ряде случаев являются ловушками свободных радикалов [15], поэтому высокая конверсия мономера объясняется другими причинами. Одной из них может быть реакция эпоксицирования, которая легко протекает при взаимодействии ПВ с двойной связью олефина.

Низкие значения парных коэффициентов корреляции (V_0) с отдельными членами уравнения r_i , равные соответственно 0,1750; 0,573; 0,4481; 0,641; 0,583 и 0,277 подтверждают вышесказанное мнение о невозможности согласования данных по V_0 в различных растворителях с одним каким-либо параметром, т.е. о сложном, комплексном характере взаимодействия в исследуемой системе. Можно только предполагать максимальную зависимость скорости процесса от полярности растворителей и их способности к электрофильной сольватации. В то же время низкие значения r и большие стандартные отклонения коэффициентов при таких членах как поляризуемость или V_M указывают на их вероятную незначимость. Поэтому нами была проведена, согласно методике [12], проверка значимости влияния отдельных членов уравнения (5) на величину $\lg V_0$ путем их поочередного исключения с каждоразовым определением новых значений R для получаемых уравнений с меньшим числом членов. В случае, если значения R понижаются при этом незначительно, влияние соответствующих членов на процесс сольватации ПВ считали несущественным. Таким образом установлено незначимость членов с δ^2 ($R = 0,9648$) и V_M ($R = 0,9484$). Влияние растворителя на сольватацию ПВ, и соответственно

скорость полимеризации с приемлемой точностью может быть описано четырехпараметровым уравнением:

$$5 + \lg V_0 = -1,9468 + (3,3427 \pm 0,7955)f(n^2) - (1,3027 \pm 0,6434)f(\epsilon) + (0,0011 \pm 0,0004)B + (0,0432 \pm 0,0065)E_T, \quad (5)$$

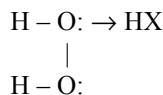
где: $R = 0,9484$; $s = \pm 0,0906$.

Дальнейшее исключение любого из членов уравнения ухудшает корреляцию более существенно. Особенно заметное влияние оказывает исключение E_T : R трехпараметрового уравнения равен всего 0,8351.

Как видно из таблицы, расхождение между экспериментальными и расчетными значениями $\lg V_0$ в большинстве случаев (за исключением не учитываемых растворителей – кетонов и циклогексена) укладываются в пределах $s = \pm 0,0906$ и только для таких растворителей как этилацетат, толуол и гексан превышают эту величину, но тем не менее укладываются в коридор ошибок $\pm 2s$, что подтверждает достоверность предлагаемого подхода.

Таким образом, скорость изученного процесса определяется в первую очередь электрофильной сольватацией ПВ, а также, в меньшей степени,

неспецифическим взаимодействием в системе. Можно предположить, что первичным актом взаимодействий в системе является образование промежуточного состояния, в котором происходит ослабление связи O–O:



Возможной причиной снижения скорости иницирования с увеличением полярности среды можно считать изменение структуры промежуточного комплекса, особенно в гидрофильных растворителях.

Таким образом, выполненная работа позволила установить основные свойства растворителей, определяющие начальную скорость полимеризации изопрена под действием ПВ. Результаты работы дают возможность подбора эффективных растворителей для данного процесса и проливают свет на механизм полимеризации, в котором основную роль играют явления специфической и неспецифической сольватации, связанной с высокой полярностью молекул растворителя и ПВ.

Литература

1. Бойко В.П., Грищенко В.К. // Хім. пром. України. – 2011. – № 3. – С. 65-79.
2. Антоновский В.Л. Органические пероксидные инициаторы. – М.: Химия, 1972. – 445 с.
3. Makitra R.G., Turovsky A.A., Zaikov G.E. Correlation Analysis in Chemistry of Solutions. – VSP, Utrecht. – Boston. – 2004. – 320 p.
4. Zaikov G.E., Makitra R.G., Midyana G.G., Bazylyak L.I. Influence of the Solvents on some Radical Reactions. – Nova Science Publishers Inc., New York, 2010. – 130 p.
5. Грищенко В.К., Спиринов Ю.Л. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1969. – **11**, № 5. – С. 980-988.
6. Бойко В.П. // Полімер. журн. – 2010. – **32**, № 1. – С. 3-10.
7. Mayer U. // Monatsh. Chemie. – 1978. – **109**, № 5. – S. 421-432.
8. Koppel I.A., Palm V.A. The Influence of the Solvent on Organic Reactivity // In: Advance in Linear Free-Energy Relationships. London - New York, Plenum Press, 1972. – P. 203-280.
9. Коппель И.А., Пальм А.И. // Реакц. способн. органич. соедин. – 1974. – **11**, № 1. – С. 139-143.
10. Reichardt C., Welton T. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. – Wiley-VCH., Weinheim, 2011. – 692 p.
11. Abboud J.L.M., Notario R. // Pure Appl. Chem. – 1980. – **71**, No. 4. – P. 645-718.
12. Announcement – Recommendation for Reporting the Results of Correlation Analysis in Chemistry using Regression Analysis // Quant. Struct. – Act. Relat. – 1985. – Vol. 4. – P. 29. (Укр. перевод: Макитра Р.Г. Рекомендації для оформлення результатів кореляційного аналізу хімічних даних при застосуванні регресійного аналізу // Укр. хім. журн. – 1992. – **58**, № 2. – С. 228-229).
13. Свистова Е. И., Дмитриева Т. С., Бойко В. П., Грищенко В. К., Валуев В. И. // Укр. хім. журн. – 1989. – **55**, № 7. – С. 763-767.
14. Гудзенко Н. В., Лебедев Е.В., Грищенко В.К., Бойко В. П. // Доп. НАН України. – 2003. – № 10. – С. 146-149.
15. Huysen E.S., Bredeweg C.J. // J. Am. Chem. Soc. – 1964. – **86**, No. 6. – P. 2401-2405.

Поступила в редакцию 17 октября 2012 г.

Кореляційна залежність початкової швидкості полімеризації ізопрену під дією пероксиду водню від типу розчинника

В.П. Бойко¹, В.К. Грищенко¹, Р.Г. Макітра², Г.Г. Мідяна², О.Я. Пальчикова³

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України

3а, вул. Наукова, Львів, 79060, Україна

³Інститут геології та геохімії горючих копалин НАН України

3а, вул. Наукова, Львів, 79060, Україна

Початкова швидкість полімеризації ізопрену під дією пероксиду водню залежить від властивостей розчинників. У першу чергу на процес, який вивчається, впливає електрофільна сольватація пероксиду водню і, в меншій мірі, неспецифічні взаємодії в системі.

Ключові слова: пероксид водню, швидкість полімеризації, розчинники, кореляційний аналіз.

Correlation dependence of the initial rate of the isoprene polymerization under the action of hydrogen peroxide on a solvent

V.P. Boiko¹, V.K. Grishchenko¹, R.G. Makitra², G.G. Midyana², O.Ya. Pal'chikova³

¹Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine

48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

Department of Physical Chemistry of Combustible Minerals of L.M. Lytvynenko Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry NAS of Ukraine

3a, Naukova str., Lviv, 79060, Ukraine

³Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals NAS of Ukraine

3a, Naukova str., Lviv, 79060, Ukraine

An initial rate of the isoprene polymerization under the influence of the hydrogen peroxide depends on the properties of solvents. First of all, the electrophilic solvation of the hydrogen peroxide has an influence on the studied process; the non-specific interaction into a system has a lesser impact.

Keywords: hydrogen peroxide, rate polymerization, solvents, correlation analysis.