

**В. П. Бойко****Определение порядков реакции полимеризации  
изопрена, инициированной пероксидом водорода,  
в растворе изопропилового спирта***(Представлено академиком НАН Украины Е. В. Лебедевым)*

*The orders by a monomer ( $1.69 \pm 0.05$ ) and an initiator ( $0.75 \pm 0.05$ ) of the isoprene polymerization, initiated with hydrogen peroxide in an isopropyl alcohol solution, have been determined. The difference of the order values from those of an ideal polymerization (1 and 0.5, accordingly) indicates the complex picture of the distribution of the monomer and the initiator in the polymerization system connected with its heterogeneous character. This causes, in turn, a parallel course of the macroradical propagation and termination reactions in the solution and the emulsion.*

Диеновые олигомеры (жидкие каучуки) с концевыми гидроксильными группами являются углеводородными аналогами простых и сложных полиэфиров и используются для получения морозостойких гидролитически стабильных полиуретанов [1]. Простым и эффективным способом введения в олигомеры гидроксильных групп является полимеризация диенов в растворах спиртов под действием пероксида водорода (ПВ), который представляет собой дешевый экологически чистый продукт. Благодаря этим качествам, а также высокой химической активности производство ПВ в настоящее время быстро нарастает, а области его применения непрерывно расширяются [2]. Несмотря на несомненные достоинства ПВ как инициатора радикальной полимеризации и использование его в этом качестве в ряде промышленных процессов, механизм его действия изучен недостаточно. Имеющиеся в литературе данные показывают, что ПВ не является типичным радикальным инициатором бис-структуры; заметное генерирование радикалов при умеренных температурах (до 373 К) имеет место только в присутствии активаторов, в частности, в растворах спиртов [3].

Наиболее информативным методом исследования механизмов радикальной полимеризации является определение порядков по мономеру и инициатору. Немногочисленные исследования, выполненные с ПВ, указывают на значительную зависимость порядков от состава полимеризационной системы. Спирин и Грищенко [4, 5] нашли, что олигомеризация изопрена в метиловом спирте имеет порядок по мономеру, равный 1 или 1,2, а по инициатору — 0,5 при 363 К и повышается до 0,6 при понижении температуры. Пиназзи [6] установлено, что в растворе метилового спирта при 393 К порядок по бутадиену равен 1,7. Такая же величина порядка по мономеру (1,67) получена в [7] при полимеризации акрилонитрила с иницилирующей системой ПВ-азотистая кислота. При фотополимеризации изопрена при 303 К [8] найдены порядки, достаточно близкие к 1 и 0,5 по мономеру и ПВ соответственно, как требует теория идеальной радикальной полимеризации. Следует отметить, что при УФ-облучении молекула ПВ распадается на два гидроксильных радикала, в отличие от термического разложения в присутствии спиртов [9]. Нанди и Палит [10] было выполнено исследование полимеризации метилметакрилата под действием ПВ в растворах толуола, этилацетата и метилэтилкетона и установлено, что порядок по ПВ во всех трех

растворителях составляет 0,5, а по мономеру — 1 в двух первых растворителях и 0,5 — в последнем. Скорости инициирования в этих растворителях отличались в несколько раз, возрастая с увеличением полярности растворителя. Гхош [11] было изучено фотополимеризацию метилметакрилата в присутствии ПВ в 13 различных растворителях и найдено порядок по мономеру от 1,0 в диоксане до 2,70 в бензоле. В этом случае не замечена четкая корреляция с полярностью растворителя. Порядок по ПВ в массе мономера составил 0,5, но падал до 0,34 при добавке 10% по объему бензола и до 0 при добавке 30% по объему бензола. Из этих данных видно, что действие ПВ в органических растворителях не подчиняется закономерностям обычных радикальных инициаторов и сильно зависит от условий полимеризации и выбранного растворителя.

Определение скорости олигомеризации диенов в зависимости от концентраций мономера и ПВ имеет и практическое значение для оптимизации процесса получения олигомеров. В настоящем сообщении приводятся результаты олигомеризации изопрена в растворе изопропилового спирта, который является растворителем в промышленном процессе получения олигобутадиена [12].

Олигомеризацию изучали при 363 К дилатометрическим методом [4]. Ввиду высокой чувствительности ПВ к каталитическому влиянию загрязнений, особое внимание уделяли подготовке дилатометров. Ампулы последовательно промывали хромовой смесью, дистиллированной водой, разбавленной серной кислотой и деионизированной водой. Затем ампулы заливали концентрированным ПВ и оставляли на ночь, после чего сушили. Изопрен и изопропиловый спирт перегоняли непосредственно перед загрузкой. В опытах с разными концентрациями ПВ часть его заменяли деионизированной водой. В этих условиях достигнута высокая воспроизводимость кинетических кривых в одной серии опытов. В параллельных сериях воспроизводимость была ниже, поэтому результаты усреднялись из данных не менее 5 серий.

Каталитическое влияние на распад ПВ неорганических ионов, прежде всего железа, оценивали путем добавки комплексообразователя динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилона Б), которая связывает ионы железа, и аскорбиновой кислоты, в присутствии которой распад ПВ ускоряется вследствие обратимого восстановления ионов  $\text{Fe}^{+3}$  в  $\text{Fe}^{+2}$  после реакции последних с ПВ [13].

Типичные кинетические кривые олигомеризации изопрена в растворе изопропилового спирта приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, кинетические кривые с добавками трилона Б и аскорбиновой кислоты практически совпадают с кривой без добавок, свидетельствуя об отсутствии в данных условиях каталитического влияния неорганических катионов на распад ПВ. На рис. 2 и 3 приведены кривые полимеризации изопрена при различных концентрациях мономера (рис. 2, а) и ПВ (рис. 3, а). По наклону кинетических кривых на начальных участках были рассчитаны начальные скорости олигомеризации  $v_0$ , моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup>  $\cdot$  с<sup>-1</sup>, а по зависимостям  $\lg v_0 - \lg[M]$  и  $\lg v_0 - \lg[I]$  (рис. 2, б и 3, б) найдены порядки реакции по мономеру и инициатору (табл. 1, 2).

Усредненные по пяти сериям экспериментов (при доверительном интервале 95%) значения порядков составили:

порядок по мономеру:  $a = 1,69 \pm 0,05$ ;

порядок по инициатору:  $b = 0,75 \pm 0,04$ .

Уравнение скорости радикальной полимеризации в общем случае имеет вид [8]:

$$V_p = k_p[M]^a[I]^b.$$

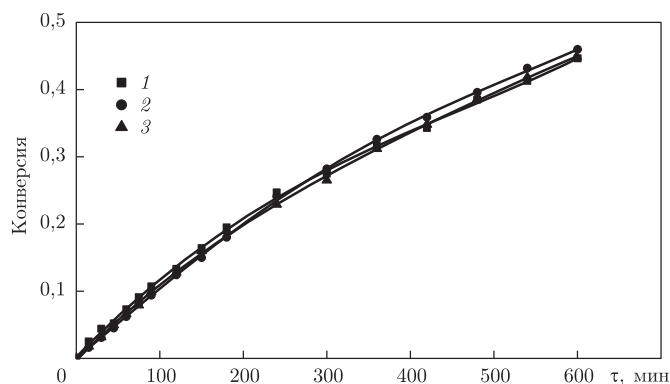


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации изопрена в растворе изопропилового спирта. Температура — 363 К. Концентрации, моль/л: мономера — 5,52; ПВ-1. 1 — без добавок; 2 — аскорбиновая кислота — 0,004 моль/моль ПВ; 3 — трилон Б 0,001 моль/моль ПВ

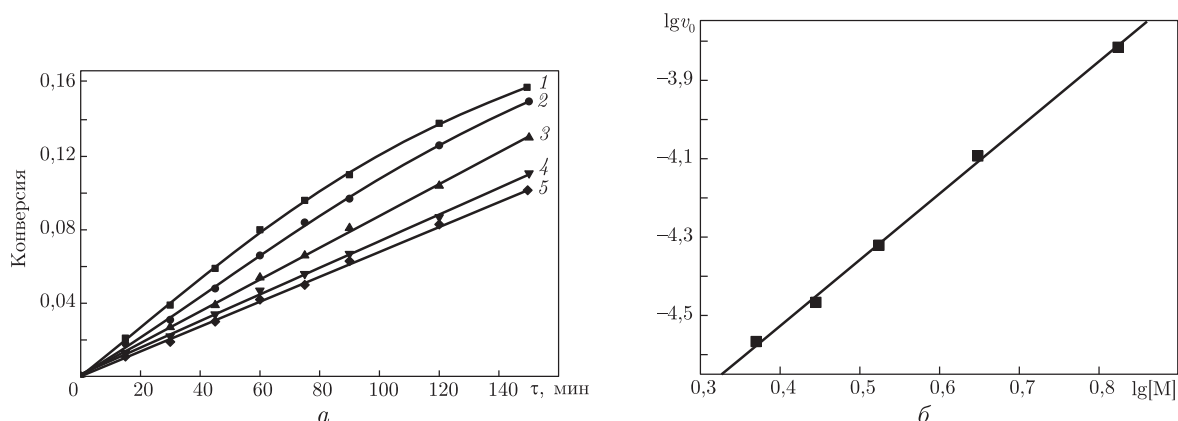


Рис. 2. Порядок по мономеру в растворе изопропилового спирта. а: кинетические кривые полимеризации. Концентрация ПВ 1 моль/л. Концентрация изопрена, моль/л: 1 — 6,67; 2 — 4,45; 3 — 3,34; 4 — 2,79; 5 — 2,34; б: зависимость начальная скорость полимеризации — концентрация мономера

Для идеальной полимеризации (инициатор распадается на два радикала, которые инициируют полимеризацию; обрыв цепи осуществляется при взаимодействии двух макрорадикалов; отсутствует обрыв первичными радикалами; реакции передачи цепи не имеют места) порядки по мономеру и инициатору составляют:  $a = 1$  и  $b = 0,5$ . Большинство реальных процессов полимеризации, однако, нарушаются теми или иными отклонениями от идеальности, что приводит к отклонениям величин порядков от указанных значений. В нашем

Таблица 1. Порядок по мономеру в реакции полимеризации изопрена в изопропиловом спирте

Концентрация мономера [M], моль/л	$\lg[M]$	$v_0 \cdot 10^5$ , л/(моль · с)	$\lg v_0$	Порядок
6,67	0,824	14,65	-3,816	$1,69 \pm 0,04$
4,45	0,648	8,07	-4,093	—
3,34	0,524	4,78	-4,321	—
2,79	0,445	3,48	-4,467	—
2,34	0,370	2,71	-4,567	—

Примечание. Концентрация инициатора (ПВ) 1,00 моль/л.

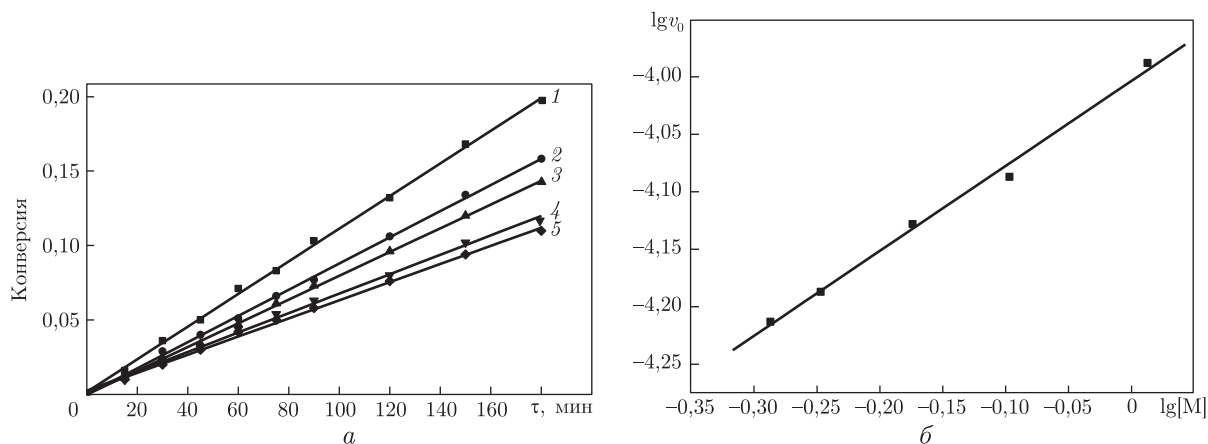


Рис. 3. Порядок по мономеру в растворе изопропилового спирта.  
 а: кинетические кривые полимеризации. Концентрация изопрена 5,52 моль/л. Концентрация ПВ, моль/л: 1 — 1,030; 2 — 0,800; 3 — 0,669; 4 — 0,566; 5 — 0,515;  
 б: зависимость начальная скорость полимеризации — концентрация инициатора

случае, как видно из таблиц, порядки существенно отличаются от параметров идеальной полимеризации.

Превышение линейного порядка по мономеру происходит в том случае, когда мономер образует комплекс с инициатором, который индуцирует реакцию гомолиза инициатора [14, с. 168]. В нашем случае этот вариант маловероятен, так как предпочтительно взаимодействие ПВ с изопропиловым спиртом по водородной связи [5]. Концентрация изопрена менялась разбавлением раствора изопропиловым спиртом, так как подобрать инертный растворитель, который не влиял бы на взаимодействия между компонентами системы в присутствии ПВ и растворимость олигомера, не удастся. Поэтому мы предполагаем, что повышенный порядок по мономеру в данном случае объясняется изменением распределения мономера и ПВ в гомогенной фазе и в частицах, сформированных выделяющимся нерастворимым олигомером. Повышение концентрации мономера в системе вызывает непропорциональный рост его концентрации в капельках олигомера, в которых скорость роста цепи выше, вследствие более затрудненного обрыва цепей. По-нашему мнению, повышенный порядок по мономеру вызван локальным повышением концентрации изопрена в той области системы, в которой полимеризация идет более активно. Это частицы эмульсии, аналогичные мономер-полимерным частицам в эмульсионной полимеризации [14, с. 260].

Порядок по инициатору, превышающий 0,5, также можно объяснить гетерогенной полимеризацией. Оудиан отмечает [14, с. 239], что порядок по инициатору составляет 0,4–0,8 при

Таблица 2. Порядки по инициатору (ПВ) в реакции полимеризации изопрена в изопропиловом спирте

Концентрация инициатора [I], моль/л	lg [I]	$v_0 \cdot 10^5$ , л/(моль · с)	lg $v_0$	Порядок
1,030	0,0128	14,12	−3,99	0,74 ± 0,04
0,800	−0,0969	10,96	−4,09	—
0,669	−0,175	9,33	−4,13	—
0,566	−0,247	7,58	−4,19	—
0,516	−0,287	6,12	−4,21	—

Примечание. Концентрация изопрена 5,52 моль/л.

параллельном протекании двух реакций обрыва — рекомбинацией макрорадикалов и первичными радикалами инициатора. В изученной гетерогенной системе обрыв рекомбинацией осуществляется в растворе, а первичными радикалами — в частицах эмульсии. Бреслер и Ерусалимский [15, с. 273] обосновали, что порядок по инициатору при гетерогенной полимеризации пропорционален концентрации инициатора  $[I]^{2/3}$ . Это вызвано тем, что скорость перехода радикалов, обрывающих макрорадикалы в конденсированной фазе, пропорциональна поверхности этой фазы, которая, в свою очередь, пропорциональна концентрации полимера в степени  $2/3$ . Полученное нами значение порядка по инициатору близко к указанной величине.

Таким образом, найденные в работе порядки по мономеру  $a = (1,69 \pm 0,05)$  и инициатору  $b = (0,75 \pm 0,04)$  указывают на сложный характер распределения мономера и инициатора в полимеризационной системе, связанный с гетерогенным характером полимеризации, что вызывает, в свою очередь, параллельное протекание реакций роста и обрыва макрорадикалов в растворе и в частицах эмульсии олигомера.

1. Грищенко В. К., Бойко В. П. Жидкие каучуки — актуальность, перспективы производства // Хім. пром-ть України. — 2004. — № 4. — С. 11–16.
2. Offermanns H., Dittrich G., Steener N. Hydrogen peroxide in protecting the environment and synthesis // Chem. Unsere Zeit. — 2000. — **34**, No 3. — P. 150–159.
3. Бойко В. П. Активация пероксида водорода как инициатора радикальной полимеризации // Композиц. полімер. матеріали. — 2002. — **24**, № 2. — С. 67–77.
4. Грищенко В. К., Спирин Ю. Л. Олигомеризация изопрена в органических растворителях, инициированная перекисью водорода и гидроперекисью кумола // Высокомолек. соединения. Сер. А. — 1969. — **11**, № 5. — С. 980–988.
5. Спирин Ю. Л., Грищенко В. К., Кочетова Г. И. О механизме разложения перекиси водорода в органических растворителях // Теорет. эксперим. химия. — 1972. — **8**, № 4. — С. 532–538.
6. Brosse J. C., Legeay G., Bonnier M., Pinazzi C. Synthèse par voie radicalaire de polymères à extrémités hydroxylées, 7. Synthèse de polybutadiène: étude cinétique // Makromol. Chem. — 1980. — **181**. — P. 1737–1745.
7. Левинсон М. С., Коков И. Т., Кочетов Е. В. Радикальная полимеризация акрилонитрила, инициированная системой перекись водорода — азотистая кислота // Высокомолек. соединения. Сер. Б. — 1971. — **13**, № 2. — С. 91–95.
8. Tang D. K., Ho S. Y. The Photopolymerization of Isoprene with the Use of Hydrogen Peroxide as Photoinitiator // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. — 1984. — **22**, No 6. — P. 1357–1363.
9. Grishchenko V. K., Boiko V. P., Svistova E. I. et al. Hydrogen-Peroxide-Initiated Polymerization of Isoprene in Alcohol Solutions // J. Appl. Polym. Sci. — 1992. — **46**, No 12. — P. 2081–2087.
10. Nandi U. S., Palit S. R. Hydrogen peroxide as initiator in vinyl polymerization in homogeneous system. 1. Kinetic study // J. Polym. Sci. — 1955. — **17**, No 83. — P. 65–78.
11. Ghosh P., Sengupta P. K., Mukherjee N. Photopolymerization of Methyl Methacrylate Using Hydrogen Peroxide as Photoinitiator // J. Polymer Sci.: Polym. Chem. Ed. — 1979. — **17**, No 7. — P. 2119–2127.
12. Бойко В. П., Дьякова А. Н., Агеева В. В. Функциональные группы в олигодиенах, полученных радикальной полимеризацией диенов в присутствии пероксида водорода в растворах спиртов // Полімер. журн. — 2005. — **27**, № 4. — С. 220–225.
13. Узниат М., Сикорски Р., Ворошило Л. Иницирование полимеризации акриловой кислоты и акрилата натрия окислительно-восстановительной системой перекись водорода — аскорбиновая кислота // Высокомолек. соединения. Сер. А. — 1981. — **23**, № 11. — С. 2420–2424.
14. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. — Москва: Мир, 1974. — 614 с.
15. Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л. Физика и химия макромолекул. — Москва; Ленинград: Наука, 1965. — 509 с.