

cible etching pictures. These authors brought the flat etch pits into connection with impurities and supposed the impurities to be spread in layers along the grown axis of c [5]. Our investigations do not confirm this conception: *a*) If the flat etch pits were connected only with impurities, those would be present in about equal concentrations on the "intermediate" surfaces, as well (see etching pictures of V_2O_5 doped with SnO_2). *b*) Again, their densities ought to be independent of heat-treatment in different atmospheres. These pits can be supposed to be in connection partly with dislocations (intersecting the surface and then leaving their places during crystal growth), partly with the oxygen-loss of the crystal and its surface. It was made evident by LEED as well as by electrical measurements that (010) faces of V_2O_5 single crystals had an oxygen-loss and were probably transformed into $V_{12}O_{26}$ [8—12].

On the basis of our results (chemical etching and heat-treatments in different atmospheres) the defects of V_2O_5 single crystals may be said to be in connection both with the circumstances of growth and deviation of stoichiometric ratio. Further investigations are under way to clear these problems.

* * *

The authors wish to acknowledge and express their indebtedness to R. SCHILLER (Central Research Institute for Physics of the Hungarian Academy of Sciences) for the chemical analysis, and to professor I. KETSKEMÉTY for his kind interest in the work.

References

- [1] Ruzicka, M.: *Krist. & Tech.* **9**, 969 (1974).
- [2] Hevesi, I.: Thesis, Szeged, 1967.
- [3] Gillis, E., G. Remaut: *Compt. Rend.* **267**, 1214 (1966).
- [4] Kleber, W., L. Ickert, K. Grosme, R. Rieder: *Krist. & Tech.* **2**, 481 (1967).
- [5] Abdullaev, A. A., L. M. Belyaev, I. V. Vinarov, G. F. Dobrzhanskii, R. G. Yankelevich: *Kristallografiya* **14**, 1095 (1969).
- [6] Zaleska, M.: *Acta Phys. Pol.* **A 41**, 771 (1972).
- [7] Kennedy, T. N., R. Hakim, J. D. Mackenzie: *Materials Res. Bull.* **2**, 193 (1967).
- [8] Gillis, E.: *Compt. Rend. (Paris)* **258**, 4765 (1965).
- [9] Fiermans, L., J. Vennik: *Surface Sci.* **9**, 187 (1968).
- [10] Volzhenskii, D. S., M. V. Pashkovskii: *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **7**, 984 (1971)
- [11] Allersma, T., R. Hakim, T. N. Kennedy, J. D. Mackenzie: *J. Chem. Phys.* **46**, 154 (1967).
- [12] Volzhenskii, D. S., M. V. Pashkovskii: *FTT* **11**, 1168 (1969).

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАВЛЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ V_2O_5

К. Бали, Л. Михайлович и И. Гевеси

В работе описано влияние различных травителей и тепловых обработок в различных атмосферах, на «верных» и «промежуточных» (010) плоскостях монокристалла V_2O_5 , выращенные из расплава. Плотность дислокаций полученная травлением $5n$ H_2SO_4 со временем травления от 2 до 8 минут оказалось $(3-8) \cdot 10^3$ $см^{-2}$.

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И ИНИЦИИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА ДИАЦИЛЬНЫХ ПЕРЕКИСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ЗАМЕСТИТЕЛЬ В β -ПОЛОЖЕНИИ К КАРБОНИЛЬНОМУ УГЛЕРОДУ

В. И. ГАЛИБЕЙ

Кафедра физико-химии полимеров университета им. И. И. Мечникова, Одесса

И. ЛАБАДИ

Кафедра неорганической и аналитической химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед

И. А. АНДОР

Институт общей и физической химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед

(Поступило в редакцию 12 июля 1976 г.)

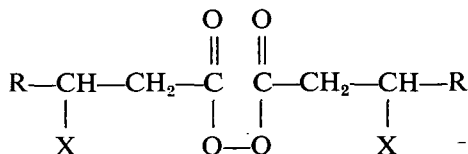
Синтезирован ряд диацильных перекисей общего строения $R-CHX-CH_2-CO_2C-CH_2-CHX-R$, где $X=H, CH_3$ и $R=H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, CO_2CH_3, CO_2C_2H_5$. Исследована термическая устойчивость полученных соединений в этилбензоле. Экспериментально определены и рассчитаны кинетические параметры процесса полимеризации стирола, инициированной синтезированными перекисями. Предложено объяснение причин наблюдаемых явлений.

Диацильные перекиси находят широкое применение как инициаторы полимеризации виниловых мономеров [1]. Ранее нами была исследована зависимость термической устойчивости и инициирующей активности диацильных перекисей от длины алифатического углеводородного радикала, от природы и положения заместителя в молекуле перекиси [2—5]. Было показано, что в ряду диацильных перекисей алифатических кислот с удлинением углеводородной цепи скорость полимеризации стирола вначале нарастает, проходит через максимум (в случае перекиси энантовой кислоты) и далее несколько уменьшается, стремясь к постоянному значению, не зависящему от длины углеводородной цепи. При переходе от перекисей нормального строения к перекисям, обладающим одним или двумя алифатическими заместителями в α -положении к карбонильному углероду, наблюдается резкое увеличение скорости инициирования, изменения механизма реакции обрыва полимеризационных цепей за счёт участия первичных радикалов из перекиси в обрыве, что не только снижает среднюю длину полимерных цепей, но также и эффективность инициирования. Было показано также [6], что при проведении радикальных реакций в эмульсиях, степень дисперсности по-разному влияет на скорость инициирования процессов, протекающих в присутствии перекисей различного строения.

Мы считали целесообразным в данной работе попытаться выяснить влияние природы заместителя расположенного в β -положении к карбонильному углероду диацильной алифатической перекиси на термическую устойчивость и иницирующую активность при полимеризации стирола в массе.

Объекты и методы исследования

Для исследования были избраны диацильные перекиси следующего общего строения:



Исследуемые перекиси были синтезированы нами по известным методам [7], взаимодействием перекиси водорода с соответствующими хлорангидридами кислот в водно-щелочной или эфирно-пиридиновой среде. Чистота полученных перекисей, определенная иодометрически [8], была в пределах 96—99%-ов. Исследуемые перекиси и их строение представлены в таблице I.

В качестве мономера для полимеризационных опытов применялся технический стирол, который тщательно очищали [9] и многократно перегоняли в вакууме. Для кинетических измерений необходимое количество стирола дистиллировали непосредственно перед проведением опыта.

Кинетика термического разложения перекисей в среде этилбензола изучалась в температурном интервале 73,5—95°C по ампульной методике, при этом количество неразложившейся перекиси определяли указанным выше способом [8]. Скорость полимеризации определяли dilatометрически. Среднюю степень полимеризации (\bar{P}) рассчитывали из характеристической вязкости $[\eta]$ бензольных растворов по формуле [10]:

$$\bar{P} = 1606[\eta]^{1,37} \quad (1)$$

Скорость иницирования ($V_{\text{ин}}$) рассчитывали из данных по скорости полимеризации ($V_{\text{п}}$) и средней степени полимеризации:

$$V_{\text{ин}} = 2V_{\text{п}}\bar{P}^{-1}, \quad (2)$$

а также другим методом из данных по скорости полимеризации и значений $k_p \cdot k_0^{-1/2}$ [11]:

$$V_{\text{ин}} = \frac{k_0}{k_p^2} \frac{V_{\text{п}}^2}{[M]^2} \quad (3)$$

где k_0 и k_p — соответственно константы скорости элементарных реакций обрыва и роста полимерных цепей и $[M]$, — концентрация мономера.

Таблица I

Название, обозначение и строение синтезированных перекисей

Название перекиси	Обозначение	Заместители	
		X	R
Перекись пропионила	A	H	H
Перекись бутирила	B	H	CH ₃
Перекись валерьянила	C	H	C ₂ H ₅
Перекись капронила	D	H	C ₃ H ₇
Перекись изовалерьянила	E	CH ₃	CH ₃
Перекись бис-метоксисукцинила	F	H	CO ₂ CH ₃
Перекись бис-этоксисукцинила	G	H	CO ₂ C ₂ H ₅

Экспериментальные данные и их обсуждение

Проведенные кинетические измерения термического разложения всех исследованных перекисей показали, что их распад при изученных температурах протекает по первому порядку. Для иллюстрации полученных зависимостей представлены данные для перекиси капронила и изовалерьянила на рис. 1.

Результаты изучения термоллиза перекисей в этилбензоле приведены в таблице II. Перекиси В—G жомно рассматривать, как замещенные перекиси А у которых один или два (у соединения Е) атома водорода, находящихся в β -положении к карбонильному углероду, замещены различными по своей структуре заместителями. Так электронодонорный заместитель $-CH_3$ у соединения В приводит к увеличению скорости термического разложения. Дальнейшее увеличение углеводородного заместителя у соединений С и D практически очень мало сказывается на снижении термоустойчивости ввиду небольшого отличия в индукционной силе заместителей, расположенных в β -положении к диацильной перекисной группировке.

Таблица II

Кинетические характеристики термического разложения перекисей в этилбензоле

Перекись	K · 10 ⁵ сек ⁻¹ при температурах, °C						E _a , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$
	73,5	75	80	85	90	95	
A	5,04	—	12,2	20,8	40,3	—	30,2
B	6,84	—	—	27,8	—	—	29,8
C	6,84	—	—	27,5	—	—	29,6
D	6,84	7,3	14,2	26,8	—	—	31,0
E	—	7,0	14,6	21,2	—	—	27,4
F	—	—	4,8	9,3	17,0	31,0	31,2
G	—	—	6,8	12,0	20,0	35,0	30,6

Как это следует из данных таблицы II, введение второй CH₃-группы в β -положение к карбонильному углероду не приводит к увеличению скорости термического разложения соединения Е по сравнению с перекисью А, в от-

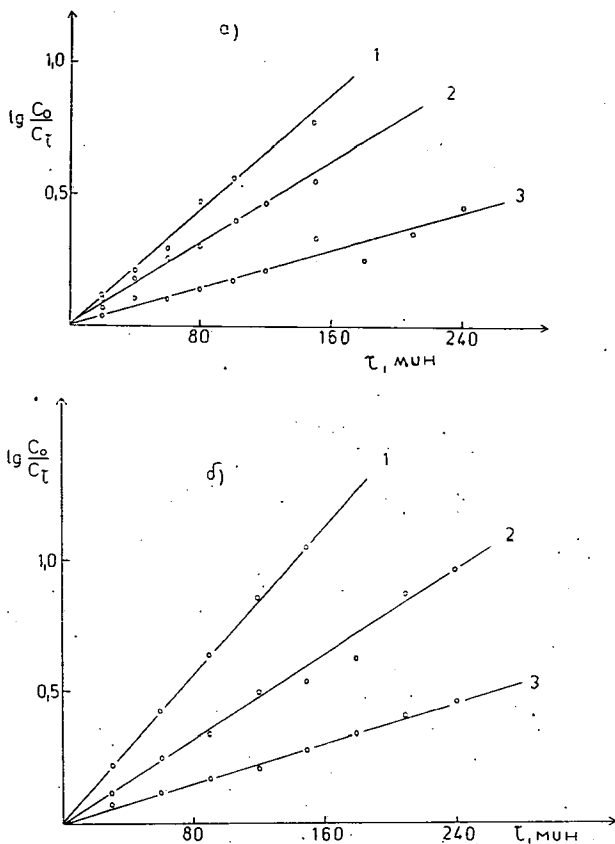


Рис. 1. Зависимость $\lg \frac{C_0}{C_\tau}$ от времени при температурах:
1: 85 °С; 2: 80 °С; 3: 75 °С; для соединений D — а), Е — б).

личие от введения второй метильной группы в α -положение, которая приводит к резкому увеличению скорости термического разложения и уменьшению энергии активации реакции термоллиза [4].

Введение электроноакцепторных заместителей (соединения F и G) увеличивает термостабильность перекисей примерно в два раза по сравнению с соединением А. Эффект стабилизации связан с уменьшением электронной плотности атомов кислорода диацильной перекисной группировки под влиянием электроноакцепторных заместителей.

Большой интерес представляет сопоставление полученных данных по термической устойчивости исследованных перекисей с кинетикой инициированной ими полимеризации. Для примера наблюдаемой кинетической картины на рис. 2 представлена зависимость глубины полимеризации стирола инициированной перекисью изовалерьянила (Е). С применением всех остальных перекисей вид кинетических кривых полимеризации принципиально не отличается от приве-

денных на рис. 2. При полимеризации стирола, инициированной исследуемыми перекисями, отсутствуют индукционные периоды. Скорость накопления полимера увеличивается с повышением концентрации инициатора.

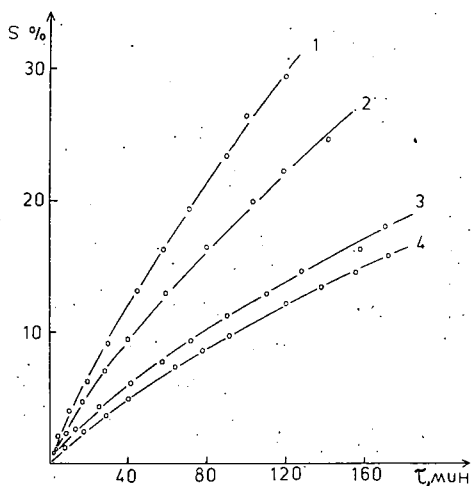


Рис. 2. Зависимость глубины полимеризации ($S\%$) стирола, инициированной перекисью изовалерьянила (E) при температуре 75°C . Концентрация инициатора: 1: 0,05, 2: 0,025, 3: 0,01, 4: 0,005 моль·л $^{-1}$.

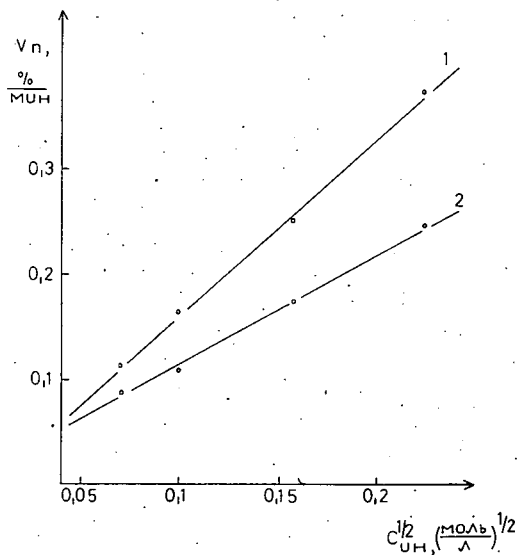


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации стирола от корня квадратного из концентрации инициаторов: 1 — D, 2 — E. Температура полимеризации 75°C .

На рис. 3 представлена зависимость скорости полимеризации от корня квадратного из концентрации инициатора для соединений **D** и **E**. Аналогичная картина была получена и для остальных исследуемых перекисей. Как видно из данных рис. 3, скорости полимеризации прямо пропорциональна корню квадратному из концентрации инициаторов. Это означает, что кинетика полимеризации хорошо описывается уравнением стационарной скорости полимеризации [11]:

$$V_{\text{п}} = k_{\text{ин}}^{1/2} \cdot \frac{k_p}{k_o^{1/2}} \cdot C_{\text{ин}}^{1/2} |M| \quad (4)$$

где $C_{\text{ин}}$ и $k_{\text{ин}}$ — соответственно концентрация инициатора и константа скорости иницирования. Экспериментально определенные значения порядка реакции по инициатору оказались близкими к 0,5 для всех исследованных перекисей.

Для расчета средних степеней полимеризации весьма удобно использовать величины характеристических вязкостей растворов полимеров. Для иллюстрации наблюдаемых общих закономерностей изменений степеней полимеризации на рис. 4 приведены значения $[\eta]$ полистиролов, выделенных на глубине превращения 10%-ов, в зависимости от концентрации и природы инициатора.

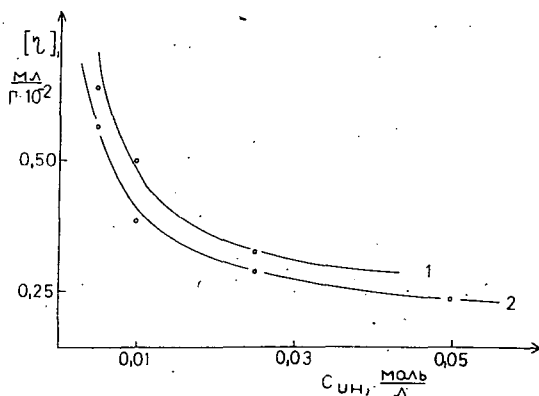


Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости ($[\eta]$) полистиролов, полученных в присутствии различных концентраций перекисей: 1 — **E**, 2 — **D**. Температура полимеризации 75 °С, глубина превращения 10%.

В таблице III сведены кинетические данные полимеризации стирола, инициированной исследуемыми перекисями, а также рассчитанные средние степени полимеризации полученных полистиролов. Из сопоставления данных по скоростям и степеням полимеризации таблицы III следует, что наряду с закономерным возрастанием скорости полимеризации при увеличении концентрации инициатора, наблюдается ожидаемое уменьшение значений степени полимери-

Таблица III

Кинетические параметры полимеризации стирола, инициированной исследуемыми перекисями

Перекись	Температ. °C	$V_n \cdot 10^4$ моль·л ⁻¹ ·сек ⁻¹ и \bar{P} при концентрации инициатора, моль·л ⁻¹							$k_{ин} 10^4$, сек ⁻¹	f
		0,1	0,075	0,05	0,025	0,01	0,005	0,001		
A	73,5	$\frac{V_n}{\bar{P}}$ 5,62 165	5,04 189	3,85 227	2,75 352	1,97 571	— —	— —	0,68	0,7
	85	$\frac{V_n}{\bar{P}}$ 15,1 109	13,1 119	10,9 153	7,77 240	4,93 411	— —	— —	2,72	
B	73,5	$\frac{V_n}{\bar{P}}$ 5,91 165	5,25 129	4,40 227	3,16 337	2,02 538	— —	— —	0,75	0,6
	85	$\frac{V_n}{\bar{P}}$ 15,5 99	13,6 119	11,4 153	8,11 227	5,33 366	— —	— —	2,98	
C	73,5	$\frac{V_n}{\bar{P}}$ 6,01 153	5,41 177	4,52 202	3,23 323	2,09 522	— —	— —	0,82	0,6
	85	$\frac{V_n}{\bar{P}}$ 16,0 99	14,3 119	11,5 142	8,25 227	5,51 381	— —	— —	3,1	
D	73,5	$\frac{V_n}{\bar{P}}$ 6,37 153	5,62 177	4,63 202	3,46 337	3,20 522	— —	— —	0,85	0,6
	85	$\frac{V_n}{\bar{P}}$ 16,5 99	14,5 109	11,9 142	8,81 214	6,05 352	— —	— —	3,4	
E	75	$\frac{V_n}{\bar{P}}$ — —	— —	3,4 —	2,4 323	1,5 613	1,2 782	— —	0,54 0,37*	0,4 0,3*
F	95	V_n —	—	13,4	—	7,1	4,16	1,96	2,04	0,3
G	95	V_n —	—	15,5	11,3	7,73	4,22	2,11	2,6	0,4

* Значения рассчитанные по уравнению (6).

зации полистиролов. Полученные данные показывают, что кинетика полимеризации описывается основным уравнением начальной стадии полимеризации:

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{0,5k_o}{k_p^2} \cdot \frac{V_n}{[M]^2} + C_M \quad (5)$$

где C_M — коэффициент передачи цепи на мономер.

Сопоставляя данные по константе термического разложения исследованных перекисей (табл. II) и скорости полимеризации стирола инициированной ими (табл. III), легко заметить симпатность этих величин. Более устойчивые перекиси **F** и **G**, имеющие в своем составе электроноакцепторную группу, инициируют полимеризацию при более высокой температуре (95 °C) практически с такой же скоростью, как остальные перекиси при более низкой температуре (85 °C).

В таблице III приведены также константы инициирования ($k_{ин}$) и эффективности инициирования (f). Для всех перекисей $k_{ин}$ рассчитывали из значений V_p и $k_p/k_0^{1/2}$ по уравнению:

$$k_{ин} = \frac{k_o}{k_p^2} \cdot \frac{V_p^2}{C_{ин}|M|^2} \quad (6)$$

Для перекисей **A—E** были рассчитаны также константы скорости инициирования по уравнению:

$$k_{ин} = \frac{2V_p}{C_{ин} \bar{p}} \quad (7)$$

Для соединений **A—D** наблюдалось хорошее совпадение значений $k_{ин}$ рассчитанных этими двумя методами. В случае перекиси **E** значение $k_{ин}$ рассчитанное по уравнению (7) оказалось несколько выше значений $k_{ин}$, рассчитанных по уравнению (6). Такое несовпадение может быть объяснено протеканием передачи цепи на инициатор, которая более сильно выражена у соединения **E**, чем у соединений **A—D**.

Коэффициент передачи цепи на инициатор был рассчитан по методу

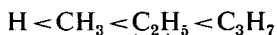
предложенному в работе [10]. В таблице IV приведены значения коэффициентов передачи цепи на инициатор (Π_i) для соединений **A—E**.

Таблица IV
Коэффициенты передачи цепи на инициатор для некоторых перекисей

Соединение	Температура, °C	Π_i
A	73,5	0,08
B	73,5	0,05
C	73,5	0,04
D	73,5	0,04
E	75,0	0,2

Из данных таблицы IV следует, что в ряду перекисей **A—D** с увеличением длины алифатической цепи заместителя склонность к передаче цепи уменьшается. При введении второго заместителя в β -положение к карбонильному углероду, значительно увеличивается коэффициент передачи цепи на инициатор.

Таким образом, из представленных экспериментальных данных можно прийти к заключению, что введение алкильных заместителей в β -положение к карбонильному углероду диацильных перекисей мало отражается на их термической устойчивости, однако, наблюдается некоторое закономерное увеличение константы скорости реакции инициирования в ряду заместителей:



Наблюдаемый ряд находится в хорошем соответствии с данными, полученными в работе [12] по ИК-спектроскопическому изучению влияния алкильных заместителей на энергию связей C—O в солях алифатических карбоновых кислот.

При появлении разветвленной структуры у перекиси, вследствие введения двух метильных заместителей в β -положение, при неизменной термической устойчивости значительно снижается скорость инициированной полимеризации не только в результате уменьшения константы скорости инициирования, но и в результате уменьшения эффективности инициирования.

Введение электроноакцепторной сложно-эфирной группы в β -положение увеличивает термическую устойчивость перекиси, а инициирующая активность при полимеризации стирола при более высокой температуре аналогична с рассмотренными выше перекисями, однако, эффективность инициирования примерно в два раза меньше, то есть соответствует наблюдаемому значению у перекиси с разветвленной структурой. Более низкая эффективность инициирования, найденная у соединения E, может быть объяснена наличием передачи цепи на инициатор, а также большей стабильностью первичных свободных радикалов, которые образуются при термическом распаде перекиси изо-валерьяновой кислоты, чем в случае перекисей с нормальным строением.

Имеющиеся у нас экспериментальные данные по влиянию сложно-эфирных заместителей на инициирующую способность перекисей не дают еще достаточно оснований для обсуждения причин, наблюдающихся низких эффективностей инициирования при полимеризации стирола.

Литература

- [1] Антоновский, В. Л.: Органические перекисные инициаторы, «Химия», Москва, 1972, ст. 362.
- [2] Юрженко, А. И., С. С. Иванчев, В. И. Галибей: Докл. АН СССР 140, 1348 (1961).
- [3] Иванчев, С. С., В. И. Галибей, А. И. Юрженко: Высокомолек. соед. 7, 74 (1965).
- [4] Галибей, В. И., С. Г. Еризова, С. С. Иванчев, А. И. Юрженко: Укр. хим. ж. 33, 191 (1967).
- [5] Галибей, В. И., Т. А. Толпыгина, И. С. Волошановский: Высокомолек. соед. 14 Б, 339 (1974).
- [6] Иванчев, С. С., И. А. Андор, Н. И. Соломко: Докл. АН СССР 199, 1343 (1971).
- [7] Silbert, L. S., D. Swern: J. Am. Chem. Soc. 81, 2364 (1959).
- [8] Silbert, L. S., D. Swern: Anal. Chem. 30, 385 (1958).
- [9] Торопцева, А. М., К. В. Белгородская, В. М. Бондаренко: Лабораторный практикум по хим. и технол. высокомолек. соединений, «Химия», Ленинград, 1972, ст. 72.
- [10] Mayo, F. R., R. A. Gregg, M. S. Matheson: J. Am. Chem. Soc. 73, 1961 (1951).
- [11] Багдасарьян, Х. С.: Теория радикальной полимеризации, «Наука», Москва, 1966.
- [12] Андор, И. А., З. Куш, Я. Балаж: Acta Phys. et Chem. Szeged 22, 117 (1976).

THERMAL STABILITY AND INITIATION ACTIVITY OF DIACYL PEROXIDES CONTAINING β -SUBSTITUENTS TO THE CARBONYL C ATOM IN THE POLYMERIZATION OF STYRENE

V. I. Galibej, I. Labádi and J. A. Andor

Some diacyl peroxides of the general formula R—CHX—CH₂—CO₂C—CH₂—CHX—R (X=H, CH₃ and R=H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, CO₂C₂H₅) were synthesized and their thermal stability was studied in ethylbenzene solution. Polymerization of styrene initiated by the above compounds was investigated kinetically. An attempt to interpret the results is presented.