

**ИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИВИНИЛОВОГО
И ДИАЛЛИЛОВОГО ЭФИРОВ АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ
ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

A. M. Шур, Б. Ф. Филимонов, М. М. Филимонова

Полярографический метод, позволяющий быстро и относительно точно определять неизвестные количества мономеров, представляет большой интерес для изучения скорости полимеризации. Однако этим методом до настоящего времени исследована лишь скорость полимеризации метилметакрилата [1] и акрилонитрила [2]. Электровосстановление простых виниловых эфиров изучалось Бобровой и Матвеевой [3], которые пришли к выводу, что эти вещества не восстанавливаются на ртутном капельном электроде до $-2,2$ в.

В литературе отсутствуют сведения о прямом полярографическом определении сложных виниловых эфиров, хотя имеется указание на косвенное определение этим методом виниловых эфиров уксусной, бензойной и масляной кислот по волне ацетальдегида, образующегося при их гидролизе [4].

В настоящей работе на примере дивинилового и диаллилового эфиров адипиновой кислоты исследовалось поведение дивиниловых и диаллиловых эфиров двухосновных кислот на ртутном капельном электроде и изучалась скорость их полимеризации полярографическим методом.

Экспериментальная часть

В работе применяли полярограф ЭП-312 конструкции Центральной лаборатории автоматики треста «Энергочермет» и использовали капилляр с периодом капания 4,5 сек. при напряжении $-2,0$ в. Стандартные растворы готовили растворением на весах исследуемых эфиров в 96 %-ном этаноле; при этом концентрация растворов равнялась 9 мг/мл для дивиниладипината и 7,9 мг/мл для диаллиладипината. Температура полярографирования равнялась $18 \pm 0,2^\circ$; объем индифферентного электролита — 10 мл.

**Относительная погрешность определения дивиниладипината
и диаллиладипината полярографическим методом**

Дивиниладипинат			Диаллиладипинат		
Взято эфира, мг	Найдено эфира, мг	Относи- тельная ошибка, %	Взято эфира, мг	Найдено эфира, мг	Относи- тельная ошибка, %
0,180	0,180	0	1,98	1,92	-2,5
0,270	0,275	+1,8	2,37	2,32	-2,1
0,450	0,455	+1,1	3,16	3,16	0
0,630	0,625	-0,8	3,55	3,65	+2,8
0,720	0,680	-5,5	4,34	4,33	-0,2
Средняя			4,74	4,83	+1,9
$\pm 1,8$			$\pm 1,6$		

Поведение дивинилового и диаллилового эфиров адипиновой кислоты на фоне 0,05 M $[(C_2H_5)_4N]OH$. В процессе исследования снимали дифференциальные полярограммы изучаемых эфиров в координатах $(dI/dU) - U$. При этом было установлено, что дивиниловый эфир адипиновой кислоты начинает восстанавливаться на фоне 0,05 M $[(C_2H_5)_4N]OH$ в 75%-ном водном диоксане при приблизительно $-1,70 \text{ e}$ и $E_{1/2} = 1,85 \text{ e}$ по отношению к анодной ртути; в этих условиях диаллиловый эфир адипиновой кислоты начинает восстанавливаться около $-1,75 \text{ e}$, а его $E_{1/2} = 1,93 \text{ e}$ (также по отношению к анодной ртути).

Высоту волн измеряли по пикам на дифференциальных полярограммах с учетом среднего значения осцилляции. Опыты показали, что между высотами волн эфиров и их концентрацией в растворе существует прямолинейная зависимость (рис. 1). При дальнейшем исследовании скорости полимеризации неизвестное количество дивиниладипината определяли по калибровочным кривым 1 и 2 (рис. 1), а диаллил-адипината — по кривой 3. Как видно из табл. 1, относительная ошибка при определении дивинилового эфира составляет $\pm 1,8\%$, а в случае диаллилового эфира $\pm 1,6\%$.

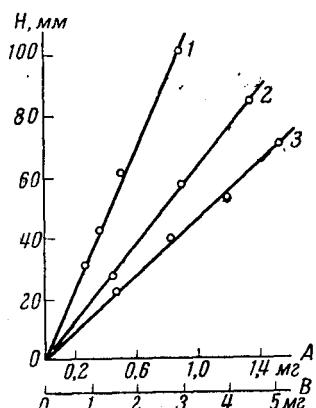


Рис. 1. Калибровочные кривые:

1 и 2 — для дивиниладипината при масштабах дифференцирования 3 и 2 ком; отсчет по шкале А; 3 — для диаллиладипината при масштабе дифференцирования 3 ком; отсчет по шкале В

Скорость полимеризации дивинилового и диаллилового эфиров адипиновой кислоты. О скорости полимеризации судили по количеству не вступившего в реакцию мономера. Методика эксперимента заключалась в следующем. Определенное количество свежеперекристаллизованной перекиси бензоила растворяли в навеске диви-

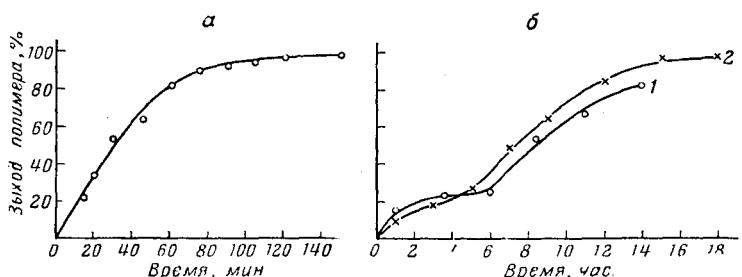


Рис. 2. Скорость полимеризации: а — дивиниладипината в присутствии 1,08 вес. % перекиси бензоила; б — диаллиладипината: 1 — в присутствии 1,52 вес. % перекиси бензоила; 2 — 1,93 вес. % перекиси бензоила

ниладипината (т. кип. 105—106°/4 мл, n_D^{20} 1,4540, d_{20}^{20} 1,0505) или диаллиладипината (т. кип. 125—126°/3 мл, n_D^{20} 1,4540, d_{20}^{20} 1,0235), после чего полученные смеси разливали по ампулам (по 0,200 мл). После замораживания содержимого ампул из них откачивали воздух и заменяли его очищенным азотом. Потом оттаивали и снова замораживали и т. д. Такую операцию проводили трижды, после чего ампулы запаивали. Для получения нулевой точки кривой скорости полимеризации содержимое одной из ампул каждой серии опытов разбавляли до 25 мл 96%-ным этианолом; остальные ампулы нагревали в кипящем метаноле и через определенные промежутки времени извлекали и охлаждали до -60° для прекращения полимеризации. В тех случаях, когда смесь в ампуле была жидкой, ее разбавляли этианолом до 25 мл; если же она была гелеобразной или твердой, ее осторожно измельчали и экстрагировали этианолом в течение 10 час. в аппарате Сокслетта (на 10 мл). К этому сроку, как показал контрольный опыт со смесью полимера и мономера, мономер извлекается полностью даже при очень значительной глубине полимеризации. Полученные экстракти разбавляли при 20° до 25 мл 96%-ным этианолом и подвергали полярографическому анализу. При этом ввиду малого содержания мономера в образцах, заполимеризованных до большой глубины, определение проводили при двух масштабах дифференцирования. Как показали опыты по определению содержания мономеров в параллельных пробах при одинаковом времени полимеризации, получаемые результаты достаточно хорошо воспроизводятся (расхождение приблизительно на 2%). На рис. 2, а и б приведены кривые полимеризации, построенные по данным анализа.

В некоторых случаях глубину полимеризации определяли как полярографически, так и омылением непрореагировавших мономеров спиртовой щелочью. При этом предварительными опытами было установлено, что на омыление максимального количества эфиров, которое может находиться в анализируемой пробе, требуется 5 мин. при кипении смеси. Методика анализа сводилась к кипячению 1 мл спиртового экстракта продукта полимеризации с 1 мл спиртового KOH ($T = 0,0111 \text{ г/мл}$) в течение 5 мин. с последующим титрованием избытка щелочи серной кислотой ($T = 0,00247 \text{ г/мл}$). Как видно из табл. 2, результаты полярографического анализа мало отличаются от данных, полученных методом омыления.

Таблица 2

Анализ продуктов полимеризации

Время полимеризации, мин.	Полярографический метод				Метод омыления	
	Взято спиртового экстракта, мл	Высота полярографической волны, мм	Найдено мономера в 25 мл экстракта, г	Глубина полимеризации, %	Расход серной кислоты на обратное титрование 1 мл экстракта, г	Найдено мономера в 25 мл экстракта, г
0	0,200	107	0,2125	0	2,270	0,2075
20	0,200	71	0,1400	34,1	2,790	0,1450
45	0,250	48,5	0,0760	64,3	3,300	0,0775

Дивиниладипинат (1 % перекиси бензоила)

0	0,200	107	0,2125	0	2,270	0,2075
20	0,200	71	0,1400	34,1	2,790	0,1450
45	0,250	48,5	0,0760	64,3	3,300	0,0775

Диаллиладипинат (1,93 % перекиси бензоила)

0	0,300	32	0,1975	0	2,350	0,1975
180	0,500	44,5	0,1625	17,7	2,550	0,1725

Выводы

1. Исследовано полярографическое поведение дивинилового и диаллилового эфиров адипиновой кислоты на фоне 0,05 M $[(C_2H_5)_4N]OH$ в 75%-ном водном диоксане.

2. Изучена скорость полимеризации этих эфиров полярографическим методом.

Кишиневский государственный
университет

Поступила в редакцию
21 XII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Безуглый, В. Н. Дмитриева, Ж. прикл. химии, 30, 744, 1957.
2. М. Н. Платонова, Заводск. лабор., 23, 539, 1957.
3. М. И. Боброва, А. И. Матвеева, Ж. общ. химии, 24, 1741, 1954.
4. Усами, РЖХим, 1956, 43573.

POLAROGRAPHIC STUDY OF THE POLYMERIZATION RATES OF DIVINYL
AND DIALLYL ADIPATES

A. M. Shur, B. F. Filimonov, M. M. Filimonova

Summary

The behavior of divinyl adipate and diallyl adipate on a dropping mercury electrode has been investigated in 75% aqueous dioxane with 0.05 M $[(C_2H_5)_4N]OH$ as supporting electrolyte. The rate of block polymerization of the esters has been determined polarographically.