

8. T. Shida, W. H. Hamill, J. Chem. Phys., **44**, 2369, 1966.
 9. E. A. C. Lucken, F. Ramirez, V. P. Catto, D. Rhum, S. Dershowitz, Tetrahedron, **22**, 637, 1966.
 10. Х. С. Багдасарьян, В. А. Кронгауз, Н. С. Кардаш, Докл. АН СССР, **144**, 101, 1962.
 11. J. Norman, G. Porter, Proc. Roy. Soc., A**230**, 399, 1955.
 12. G. Porter, E. Land, в книге The Fifth International Symposium on Free Radicals, Uppsala, 1961.
-

УДК 66.095.26:678.746

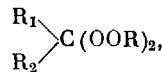
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА, ИНИЦИИРОВАННАЯ ДИ-(ТРЕТ.АЛКИЛПЕРОКСИ) АЛКАНАМИ

*O. M. Мащенко, H. I. Мироненко, A. E. Батог,
M. K. Романцевич*

До настоящего времени в литературе имеется незначительное число работ, посвященных исследованию бифункциональных перекисей ди-(трет.алкилперокси) алканов, несмотря на то, что они по инициирующей активности значительно превосходят родственную им перекись третичного бутила.

Достаточно хорошо изучен только один представитель этого класса — 2,2-ди-(трет.бутилперокси)бутан, который с успехом был применен при полимеризации винильных мономеров и отверждении полизэфирных смол [1]. В последнее время была исследована полимеризация стирола в присутствии четырех близких по строению представителей ди-(трет.амилперокси)алканов [2].

С целью изучения влияния строения ди-(трет.алкилперокси)алканов на полимеризацию стирола исследовали перекиси общей формулы



где R — трет.бутил-, трет.амил-, трет.гексил-.

Эти перекисные соединения синтезированы конденсацией соответствующих гидроперекисей третичных алкилов с метилэтокетоном, метилбутилкетоном, бензальдегидом, цикlopентаноном и циклогексаноном в условиях, применяемых для синтеза подобных соединений [3—5]. Индивидуальность полученных перекисей подтверждалась данными элементарного анализа и тонкослойной хроматографией. Содержание основного вещества составляло не менее 96 % (йодометрически). Используемый в опытах стирол после очистки от ингибитора дважды перегоняли в вакууме в токе азота. Содержание мономера было не менее 99,7 %.

Кинетические исследования проводили в дилатометрах блочным методом до 15—20 %-ной глубины превращения мономера в полимер при 80, 90 и $100 \pm 0,05^\circ$ и концентрациях инициатора 1; 0,8; 0,5; 0,2 и 0,1 моля на 100 молей стирола.

Константы инициирования реакции полимеризации k_i рассчитывали по формуле [6]:

$$k_i = k(w_p^2 - w_T^2)$$

(w_p и w_T — скорости полимеризации и термополимеризации стирола соответственно, моль/л·сек; $k = k_T / 2k_p^2 M^2 C$; M — концентрация стирола, моль/л; C — концентрация инициатора, моль/л) и по формуле [7]:

$$k_p^2 / k_i = 1,74 \cdot 10^5 e^{-12740/RT}.$$

Для определения молекулярных весов полученных полистиролов полимеризацию проводили в запаянных ампулах при $100 \pm 0,1^\circ$ и концентрации инициатора 0,5 моля на 100 молей стирола до полного превращения мономера в полимер. Молекулярные веса вычисляли на основании определения вязкости 1%-ных растворов переосажденных полистиролов в толуоле при 25° [8].

Скорости полимеризации стирола, константы инициирования, энергии активации реакции инициирования и молекулярные веса полистиролов, полученных в присутствии ди-(трет.алкилперокси)алканов, приведены в таблице.

Скорость полимеризации, (w_p) стирола, константы инициирования (k_i), энергия активации реакции инициирования (E_i) и молекулярные веса полистиролов, полученных в присутствии ди-(трет.алкилперокси)алканов
(Концентрация перекиси 0,02175 моль/л)

Перекись	$w_p \cdot 10^4$, моль/л·сек, при			$k_i \cdot 10^6$ сек ⁻¹ , при			E_i , ккал/ моль	$M \cdot 10^{-3}$
	80°	90°	100°	80°	90°	100°		
1,1-Ди-(трет.бутилперокси)фенилметан	0,27	0,63	1,50	0,15	0,50	1,81	32,6	283
1,1-Ди-(трет.амилперокси)фенилметан	0,30	0,76	1,77	0,18	0,72	2,52	34,5	227
1,1-Ди-(трет.гексилперокси)фенилметан	0,30	0,80	1,77	0,18	0,80	2,52	34,5	235
2,2-Ди-трет.бутилперокси)бутан	0,63	1,47	3,46	0,79	2,71	9,63	32,7	137
2,2-Ди-(трет.бутилперокси)гексан	0,52	1,30	3,12	0,54	2,12	7,83	35,0	150
2,2-Ди-(трет.бутилперокси)гексан	0,60	1,41	3,39	0,72	2,49	9,25	33,4	134
2,2-Ди-(трет.гексилперокси)гексан	0,72	1,70	3,75	1,04	3,62	11,32	31,2	123
1,1-Ди-(трет.бутилперокси)циклогексан	0,82	2,07	4,82	1,34	5,36	18,70	34,5	135
1,1-Ди-(трет.амилперокси)циклогексан	1,00	2,51	5,86	2,00	7,89	27,64	34,3	115
1,1-Ди-(трет.гексилперокси)циклогексан	1,02	2,60	6,02	2,08	8,46	29,17	34,5	107
1,1-Ди-(трет.гексилперокси)цикlopентан	1,05	2,50	6,44	2,21	7,82	33,38	35,6	102

Скорость полимеризации стирола в присутствии ди-(трет.алкилперокси)алканов, полученных на основе бензальдегида, метилбутилкетона и циклогексанона, где меняется третичный алкилперекисный радикал, изменяется внутри каждого ряда в отношении $1:1,1 - 1,2:1,1 - 1,4$. В то же время в ряду ди-(трет.алкилперокси)алканов с одним и тем же третичным алкилперекисным радикалом скорость полимеризации изменяется более существенно: $1:1,9 - 2,4:3 - 3,4$.

Сравнивая скорости полимеризации стирола в присутствии 2,2-ди-(трет.бутилперокси)бутана и 2,2-ди(трет.бутилперокси)гексана, можно заметить, что природа исходных кетонов, близких по строению, не оказывает существенного влияния на инициирующую активность перекисей. В равной мере это относится и к перекисям на основе цикlopентанона и циклогексанона.

Выводы

1. Изучена полимеризация стирола в присутствии некоторых ди-(трет.алкилперокси)алканов. По возрастанию скорости полимеризации стирола перекиси можно расположить в ряд: 1,1-ди-(трет.бутилперокси)фенилметан, 1,1-ди-(трет.амилперокси)фенилметан, 1,1-ди-(трет.гексилперокси)-фенилметан, 2,2-ди-(трет.бутилперокси)гексан, 2,2-ди-(трет.амилперокси)-гексан, 2,2-ди-(трет.бутилперокси)бутан, 2,2-ди-(трет.гексилперокси)гексан, 1,1-ди-(трет.бутилперокси)циклогексан, 1,1-ди-(трет.амилперокси)-циклогексан, 1,1-ди-(трет.гексилперокси)цикlopентан.

2. Показано, что скорость полимеризации стирола в присутствии ди-(трет.алкилперокси)алканов определяется, в основном, природой исходного кетона.

Украинский научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
9 IX 1986

ЛИТЕРАТУРА

1. Q. T. Wiles, R. T. Bishop, P. A. Delvin, F. C. Horrige, C. W. Schroeder, W. E. Vaughan, Industr. and Engng Chem., 41, 1679, 1949.
2. В. Д. Енальев, В. В. Зайдева, Ю. С. Садовский, Т. Н. Садовская, З. Ф. Назарова, Высокомолек. соед., 7, 275, 1965.
3. F. H. Dickey, F. F. Rust, W. E. Vaughan, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1432, 1949.
4. З. Ф. Назарова, А. Е. Батог, М. К. Романцевич, Ж. общ. химии, 34, 2430, 1964.
5. З. Ф. Назарова, Ю. Е. Бочарова, А. Е. Батог, М. К. Романцевич, Ж. органич. химии, 2, 259, 1966.
6. W. Coorey, J. Chem. Soc., 1951, 3106.
7. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд-во иностр. лит., 1960.
8. S. N. Magon, J. Appl. Polymer Sci., 5, 282, 1961.

УДК 541.64:678.675

СИНТЕЗ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ И ПОЛИИМИДОВ ИЗ 4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛСУЛЬФИДА И ПИРОМЕЛЛИТОВОГО ДИАНГИДРИДА

С. А. Закоцников, К. П. Померанцева, Л. Н. Емельянова

Известно, что наиболее термостойкие полииимида (ПИ) получаются из 4,4'-диаминодифенилового эфира (ДФЭ) и пиромеллитового диангидрида (ПМА). Но 4,4'-диаминодифениловый эфир — сравнительно дорогой реагент. Поэтому представляло интерес выяснить возможность и равнозначность его замены на более доступное соединение — 4,4'-диаминодифенилсульфид (ДС).

Физико-механические свойства ПИ, получаемых дегидратацией полиамидокислот (ПАК), в значительной степени определяются молекулярным весом исходных ПАК и тем, в какой степени он сохраняется при их дегидратации в ПИ. Синтез высокомолекулярных ПАК в каждом варианте выбранных мономеров отличается специфичностью и в основном обусловлен реакционной способностью последних. В предыдущих сообщениях [1, 2] нами уже описаны закономерности синтеза ПАК высокого молекулярного веса на примерах реакций ПМА с 4,4'-диаминодифенилметаном (ДФМ), метафенилендиамином (МФД), ДФЭ и другими диаминами. Тем не менее мы считали необходимым проверить в этой работе общность установленных ранее закономерностей применительно к изучавшейся реакции ДС с ПМА. Необходимость подробного исследования условий синтеза ПАК очевидна и подтверждена появлением сообщения [3] об интересном аномальном случае синтеза ПАК из диангидрида 2,3,5,6-дифенилтетракарбоновой кислоты и диаминов.

Нами исследовано влияние температуры, концентрации исходных веществ и влажности растворителя (диметилформамида) на удельную вязкость ПАК в процессе синтеза. Полученные зависимости представлены на рис. 1.

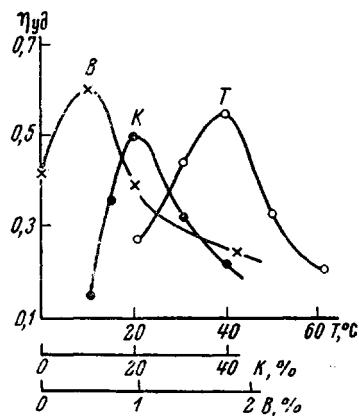


Рис. 1. Зависимость удельной вязкости ПАК от температуры T , концентрации K и добавок воды B