

11. Б. Д. Кружалов, Б. И. Голованенко, Совместное получение фенола и ацетона, Госнаучтехиздат хим. лит., 1963.
12. М. А. Дикий, Т. И. Юрженко, Ж. общ. химии, 33, 1360, 1963.
13. Х. С. Багдасарьян. Теория радикальной полимеризации, Изд-во АН СССР, 1959.
14. Т. И. Юрженко, В. А. Пучин, К. С. Григорьева, Докл. АН СССР, 92, 97, 1953.
15. М. А. Дикий, Т. И. Юрженко, Докл. АН УССР, 3, 390, 1962.
16. R. Vartlett, G. Hammond, J. Polymer Sci., 6, 617, 1951.

УДК 66.095.26:678.744

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПЕРЕКИСНЫХ МОНОМЕРОВ В МАССЕ

*В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, С. А. Воронов,
М. С. Британ*

В последние годы большое развитие получила привитая и блок-полимеризация при введении в исходные полимеры активных перекисных групп окислением [1—4], озонированием [5—8] и химическими реакциями [9—12].

В связи с синтезом нового типа перекисных мономеров [13, 14] в настоящей работе поставлена задача — изучить их полимеризацию в массе.

Были изучены перакрилаты третичного бутила (I), третичного амила — $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$ (II), диметилэтинилметила — $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CH}$ (III), *n*-нитрооксида — $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ (IV), перметакрилат третичного бутила (V) и сложные эфиры диалкилперекисей — 2-акрилатэтилтрет.бутилперекись $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (VI) и 2-метакрилатэтилтрет.бутилперекись $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (VII).

Полимеризацию изучали в дилатометрах объемом 2—3 мл, а полученные полимеры переосаждали (растворитель — ацетон, осадитель — *n*-гексан) и высушивали в вакууме (1—2 мм) при 25—30°. Молекулярный вес определяли вискозиметрически [15]. Содержание активного кислорода в исходных мономерах и полимерах контролировали йодометрически [16].

Результаты исследований приведены в таблице.

Результаты исследования и их обсуждение. Особенностью перекисных мономеров является то, что они склонны к самоинициированной полимеризации. С другой стороны, благодаря наличию в молекулах одновременно двойной и перекисной связей полимеризация перекисных мономеров в массе характеризуется резко выраженным самоиндуцированием [17], когда распадом перекисных связей инициируется полимеризация, а свободными радикалами индуцируется разложение перекисей. Эта особенность и выражена данными таблицы с глубине полимеризации. Как видно, только при 0° I и II полимеризуются на 92,3—88,3%, а с повышением температуры (до 40—60°) глубина полимеризации понижается, и после достижения определенного значения наблюдается разложение смеси с выделением газообразных продуктов (преимущественно CO_2). Существенное влияние на процесс разложения реакционной смеси имеет возрастание вязкости среды, что способствует повышению концентрации свободных радикалов; последнее влияет как на полимеризацию, так и на распад перекисных мономеров и полимеров.

Поведение перекисных мономеров в процессе полимеризации зависит от их природы, а также от их термической устойчивости [17].

Из данных, приведенных в таблице, видно, что с устойчивым IV с повышением температуры от 0 до 50° глубина полимеризации возрастает. V при 40° удается заполимеризовать только на 5,5% вследствие малой

устойчивости его полимера, в то время как термически более устойчивые сложные эфиры диалкилперекисей VI и VII при 60° удается заполимеризовать на 50,9 и 56,7%, соответственно.

Исследуемые перекисные мономеры несколько отличаются и по скорости полимеризации. Так, перакрилаты I—IV полимеризуются быстрее, чем метакрилат V и акрилаты диалкилперекисей VI и VII, что связано с их меньшей термической устойчивостью и, следовательно, с более интенсивным инициированием полимеризации. Однако неожиданным оказалось поведение I по сравнению с V, который полимеризуется значительно медленнее (0,25% /час).

Характеристика полимеризации перекисных мономеров и их полимеров

Перекисные мономеры	Температура, °C	Скорость полимеризации, %/час	Глубина полимеризации, %	[η], дЛ/г	Мол. вес	Активный кислород, %	
						в мономере	в полимере
I	0*	0,25	92,3	0,294	74500	11,1 (теоретич. 11,11)	10,5
	40	2,3	50,0	0,095	13700		9,63
	50	5,0	48,0	0,082	11100		9,95
	60	10,0	30,4	0,067	8250		9,95
II	0	0,25	88,3	0,397	116300	7,0 ** (теоретич. 10,12)	6,24
	40	2,5	25,5	0,176	34700		5,1
	50	1,5	9,0	0,138	24000		5,4
III	0	0,09	31,8	0,021	1500	10,4 (теоретич. 10,4)	6,6
	40	0,8	32,4	0,025	1850		—
	50	10,8	10,8	0,021	1450		7,2
IV	0	0,02	21,5	0,075	9600	6,12 (теоретич. 6,31)	5,94
	40	3,3	33,3	0,054	5900		5,23
	50	4,4	44,2	0,015	900		5,20
V	0	—	—	0,031	2500	9,9 (теоретич. 10,12)	8,74
	40	0,3	5,5	—	—		4,22
VI	60	1,6	50,9	—	—	8,48 (теоретич. 8,50)	—
VII	70	2,5	39,8	—	—	7,92 (теоретич. 7,91)	—
	60	7,2	56,7	—	—		—

*Полимеризацию проводили в колодильнике в течение 15 суток.

** Данный перэфир отвечает чистому продукту [13], в котором активный кислород йодометрически полностью не определяется.

леннее (0,3%/час) и до небольшой глубины (5,5%). Очевидно, это связано с малой устойчивостью его полимера, который участвует в реакции обрыва цепи и обуславливает образование низкомолекулярного полимера. Как видно, даже при 0° образуется полимер с молекулярным весом, равным всего 2500. Интересно отметить, что VII при 60° полимеризуется с большей скоростью (7,2%/час) и до глубины 56,7%, что связано, очевидно, с малым участием в реакции обрыва цепи как его самого, так и его полимера.

Обращает внимание и то, что VI полимеризуется медленнее, чем I. Возможно, что в случае VI лимитирующей является реакция инициирования вследствие повышенной термической устойчивости мономера VI.

Интересной особенностью изученных мономеров является и то, что при их полимеризации только частично теряется активный кислород. Так, при полимеризации I активный кислород теряется на 5—10%, а у остальных мономеров — в пределах 15—45%.

Наконец, следует отметить, что при полимеризации перакрилатов не наблюдается гель-эффекта, который характерен для неперекисных акрилатов [18]. Это подтверждается тем, что в исходный мономер заранее добавлялось разное количество полимера с молекулярным весом 12 000 и содержанием активного кислорода 8,76%. Результаты этих опытов приведены на рисунке.

Из рисунка видно, что добавки 5 и 10 вес. % полимера не оказывают влияния на скорость полимеризации, а при добавлении его в количестве 20% полимеризация даже несколько замедляется, в то время как при наличии гель-эффекта она должна ускоряться. На отсутствие гель-эффекта при полимеризации перакрилатов указывает и то, что при этом не изменяется молекулярный вес полимеров и находится в пределах 14 200—16 100. Отсутствие гель-эффекта при полимеризации перакрилатов, очевидно, связано с образованием полимеров низкого молекулярного веса.

Перекисные полимеры чувствительны к удару, трению, нагреванию; хорошо растворяются в ацетоне, диэтиловом эфире и других растворителях, что указывает на их линейную структуру.

Выводы

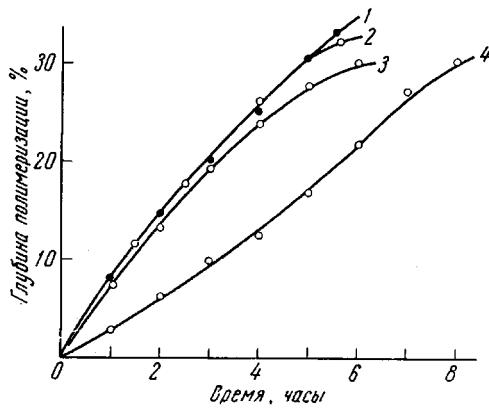
1. Исследована полимеризация в массе перакрилатов третичного бутила, третичного атома, диметилэтинилметила и *n*-нитрокумола, переметакрилата третичного бутила и сложных эфиров диглицирексей.
2. Установлено, что исследованные ненасыщенные перекисные соединения являются самоинициирующимися мономерами.
3. Показано, что перекисные мономеры в процессе полимеризации проявляют самоиндукцию, ведущую к разложению полимеризующейся смеси, в результате чего образуются полимеры низкого молекулярного веса.

Львовский политехнический
институт

Поступила в редакцию
29 IX 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. H. M a r k, Angew. Chem., 67, 53, 1955.
2. B. J. Metz, R. B. Mesrobian, J. Polymer Sci., 16, 345, 1955.
3. W. Hahn, H. Lechtenbohmer, Makromolek. Chem., 16, 50, 1955.
4. G. Natta, E. Beati, F. Severini, J. Polymer Sci., 34, 685, 1959.
5. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, Изв. АН ССР, Отд. хим. н., 1958, 651.
6. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школьна, Высокомолек. соед., 1, 1364, 1959; 3, 1462, 1961.
7. П. В. Козлов, М. М. Иовлева, А. Х. Хакимова, А. Зезин, Высокомолек. соед., 2, 1575, 1960.
8. Н. А. Плато, В. П. Шибаев, Т. И. Патрикеева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 3, 292, 1961.
9. G. Smets, A. Poort, M. Mullier, J. Bex, J. Polymer Sci., 34, 287, 1959.
10. G. Smets, A. Poort, J. Polymer Sci., 54, 159, 1961.



Скорость полимеризации перакрилата третичного бутила при 50° в присутствии его полимера (вес. %): 1 — 0; 2 — 5; 3 — 10; 4 — 20

11. А. А. Берлин, Л. В. Ступень, Б. И. Федосеева, Д. М. Яновский, Докл. АН СССР, 124, 644, 1958.
 12. Г. С. Колесников, А. Е. Чучин, Высокомолек. соед., 7, 1753, 1965.
 13. Т. И. Юрченко, М. Р. Виленская, В. А. Осецкая, Докл. АН СССР, 163, 1181, 1965.
 14. Т. И. Юрченко, М. Р. Виленская, Г. А. Петровская, Э. И. Хуторской, Тезисы докладов Всесоюзной конференции по синтезу, исследованию и применению органических перекисных соединений, Львов, 1965, стр. 9.
 15. А. И. Шатеншней, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова и др., Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярновесового распределения полимеров, М. 1964.
 16. L. S. Silberg, D. Swern, Analyt. Chem., 30, 385, 1958.
 17. Т. И. Юрченко, В. А. Пучин, О. Е. Бойсан, Докл. АН УССР, 7, 920, 1966.
 18. Цурата Тэйдзи, Реакции получения синтетических полимеров, Госхимиздат, 1963, стр. 28.
-

УДК 541.64:678.664

КАТАЛИЗ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВ СОПОЛИМЕРОМ 4-ВИНИЛПИРИДИН — СТИРОЛ

*И. Массух, В. А. Петровская, В. С. Пшежецкий,
В. А. Кабанов, В. А. Каргин*

Одной из задач в области синтеза полимеров является создание и исследование катализитических свойств полимеров, содержащих реакционноспособные группы атомов или молекулы. Цель подобных исследований состоит в разработке подходов к созданию искусственных катализаторов, подобных ферментов. В связи с этим существенно выяснить, какую роль в катализе играет полимерная цепь — носитель катализитических центров. Поэтому специфические особенности полимерных катализаторов целесообразно изучать на простых модельных реакциях, механизм которых известен, и в сопоставлении с низкомолекулярными аналогами высокомолекулярного катализатора.

Была выбрана реакция между диизоцианатами и гликолями, продуктами которой являются полиуретаны. Возможными катализаторами данной реакции являются третичные амины [1—3]. Реакцию проводили в хлороформе, содержащем 2% диметилсульфоксида бромистого этилена при 40°. Катализическую активность исследуемых сopolимеров и пиридина оценивали, измеряя скорость реакции, которую определяли по изменению концентраций диизоцианата во времени. Описание методики определения скорости реакции, а также синтеза и идентификации сopolимеров приведено в работе [4].

Результаты и их обсуждение

Исследовали зависимости начальной скорости катализитической реакции ($v_{\text{кат}} = v_0 - v_0^{\text{некат}}$) от начальной концентрации как толуиленидиизоцианата (ТД), так и этиленгликоля (ЭГ). Начальную концентрацию второго вещества сохраняли постоянной. Эти зависимости приведены на рисунке (а и б). Для пиридина в интервале концентраций реагирующих веществ от $2,5 \cdot 10^{-2}$ до $6 \cdot 10^{-1}$ моль/л соблюдается первый порядок реакции как по ТД, так и по ЭГ.

Для полимерного катализатора, в отличие от пиридина, в приведенных кривых обращают на себя внимание две особенности. Во-первых, в области концентраций реагирующих веществ, меньших 0,3 моль/л, скорость реакции, идущей на полимере, больше, чем в случае пиридина.

При больших концентрациях как ТД, так и ЭГ кривые запределяются, причем величина предельной скорости реакции тем больше, чем выше