

Нами найдено, что при гетерогенной сополимеризации в среде осадителя в системе ММА — АК изменение температуры оказывает большее влияние на состав сополимера, чем при гомогенной сополимеризации в массе той же пары. Соответствующие данные приведены на рис. 4.

Выводы

1. Исследована гетерогенная бинарная сополимеризация метилметакрилата с акриловой и метакриловой кислотами.
2. Найдено для обеих систем, что состав сополимера зависит от суммарной концентрации мономеров. Для системы метилметакрилат — акриловая кислота отмечена зависимость состава от температуры сополимеризации.
3. Изучено влияние добавок гидрированных мономеров на состав сополимера. По полученным данным сделан вывод о наличии адсорбции непредельных кислот на границе раздела фаз.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском госуниверситете
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
4 XI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, Т. И. Патрикеева, Высокомолек. соед., 6, 11, 1964.
2. J. Brandrup, Faserforsch. und Textiltechn., 12, 133, 1961.
3. J. Brandrup, Faserforsch. und Textiltechn., 12, 208, 1961.
4. Z. Jumi, H. Kiuchi, M. Watanabe, J. Polymer Sci., A3, 2965, 1965.
5. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славинская, Докл. АН СССР, 145, 822, 1962.
6. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1965.

УДК 66.095.26:678.55

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЦЕТАЛЬДЕГИДА В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

*А. А. Панасенко, И. М. Паписов, В. П. Зубов,
В. А. Кабанов*

Одним из наименее изученных вопросов в теории твердофазной полимеризации является вопрос о механизме элементарного акта роста цепи. Большинство классических методов, используемых для исследования механизма полимеризации в жидкой фазе, не позволяют делать однозначные выводы о природе активных центров, ведущих полимеризацию в твердой фазе.

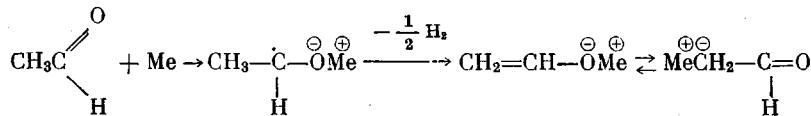
Несколько лет назад нами был разработан метод полимеризации в твердой фазе путем совместной вакуумной конденсации паров мономера и возбудителя на охлажденную поверхность, оказавшийся полезным для изучения особенностей полимеризации мономеров ниже температуры плавления [1—3].

В данной работе этот метод в комбинации с методами ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и ЭПР был применен для изучения природы активных центров полимеризации в твердой фазе на примере системы ацетальдегид — магний или натрий (разработанные методики будут описаны в последующих публикациях). Известно, что полимеризация кристалличе-

ского ацетальдегида, инициированная радиационно [4, 5] или катионными возбудителями [6], с одной стороны, натрием или магнием, с другой стороны [7], приводит к получению полимеров различной стереорегулярности: в первом случае получается атактический полимер, во втором случае — стереорегулярный. В работе [7] было высказано предположение, что наблюдаемые эффекты связаны с различной природой активных центров.

Исходные вещества подвергали очистке согласно методике, описанной в [7]. Дейтерированный ацетальдегид (CH_2DCHO) был получен путем изотопного обмена водорода на дейтерий при реакции ацетальдегида с тяжелой водой [8].

Ранее было показано [2], что существенную роль в реакции инициирования может играть взаимодействие паров мономера с металлами до их конденсации. В связи с этим методом масс-спектрометрии нами была исследована реакция ацетальдегида с магнием при их одновременном испарении и в слое конденсата в интервале температур -196° — -120° (т. пл. ацетальдегида $-121,5^\circ$). Для этой цели был использован масс-спектрометр МИ1311. Оказалось, что при совместном испарении магния и мономера, меченного дейтерием, наблюдается появление пика HD, интенсивность которого минимум на два порядка превышает фон (смысл использования дейтерированного мономера в том, чтобы исключить ошибки, связанные с возможным появлением водорода за счет взаимодействия паров магния с парами воды, ничтожные количества которой всегда адсорбированы смазкой и стенкой прибора). Дополнительное выделение водорода наблюдалось только при плавлении конденсата. Это означает, что в газовой фазе или на охлажденной поверхности в момент конденсации магний взаимодействует с ацетальдегидом, вытесняя водород (дейтерий) из группы CH_2D . Естественно принять, что аналогичный процесс происходит и при совместном испарении паров мономера и натрия. Можно предположить следующий механизм взаимодействия металла с ацетальдегидом [9]



Продуктами реакции могут быть либо винилаты соответствующих металлов, либо одновременно винилаты и неустойчивые свободные ион-радикалы, стабилизированные при конденсации на охлажденную жидким азотом поверхность.

Известно, что ароматические альдегиды восстанавливаются электролитическим путем с образованием устойчивых анион-радикалов [10]. Нами обнаружено также (это будет предметом специального сообщения), что некоторые алифатические альдегиды, в частности пропионовый альдегид и акролеин, при их одновременной взаимодействии с парами магния восстанавливаются с образованием соответствующих анион-радикалов. Поэтому естественно было предположить, что одним из продуктов реакции ацетальдегида с магнием (натрием) будут анион-радикалы. Методом ЭПР (исследование проводили на приборе JES-P-10) было обнаружено, что в слое конденсата, полученному на поверхности, охлажденной до -196° , содержатся парамагнитные частицы, спектр которых состоит из пяти компонент с неполностью разрешенной СТС, которые являются радикалами, имеющими, вероятно, структуру $\text{CH}_3\text{—}\overset{\ominus}{\text{CHO}}\text{—}\overset{\oplus}{\text{Me}}^\ominus$.

Для идентификации продуктов взаимодействия ацетальдегида с магнием или натрием исследовали ИК-спектры замороженных молекулярных смесей мономера с металлами. ИК-спектры снимали на приборе ИКС-14 в области 5000 — 400 cm^{-1} . На рис. 1 приведен спектр стеклообразного слоя, полученного при совместной конденсации паров мономера и натрия (кри-

вая 1). При сравнении этого спектра со спектром стеклообразного слоя чистого ацетальдегида (рис. 1, кривая 2) в нем обнаруживается, по крайней мере, одна дополнительная полоса поглощения при 1595 см^{-1} . Последующее повышение температуры слоя существенно меняет ИК-спектр (рис. 1, кривая 3). При сохранении характеристической частоты мономерного карбонила (1715 см^{-1}) в спектре возникают новые группы полос

поглощения, характерные для продукта полимеризации ацетальдегида по связи $\text{C}=\text{O}$ (ср. со спектром полиацетальдегида, рис. 1, кривая 4). Если мономер конденсировать с большим количеством натрия (рис. 2, кривая 1), то, наряду с полосами поглощения мономера, с самого начала появляются полосы, характерные для полиацетальдегида (их следует приписать олигомеру, образующемуся в момент конденсации, так как реакционная смесь, полученная в этих

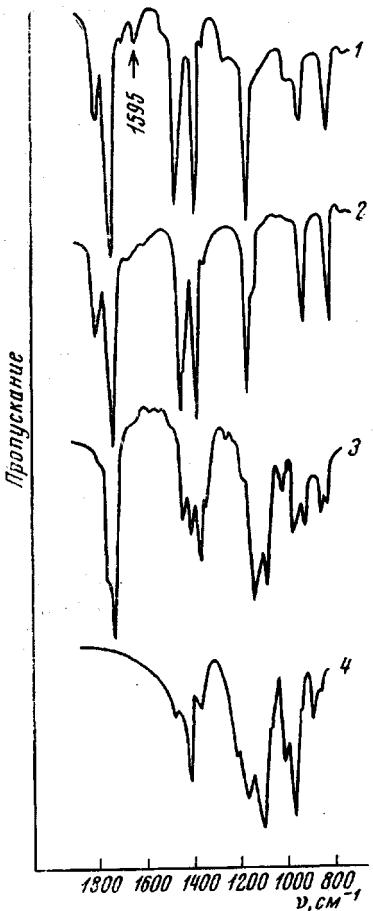


Рис. 1. ИК-спектры:

1 — слоя, полученного при совместной конденсации паров ацетальдегида и натрия на поверхность, охлажденную до -196° ; 2 — стеклообразного ацетальдегида; 3 — то же, что 1, но после нагревания; 4 — модельного полиацетальдегида

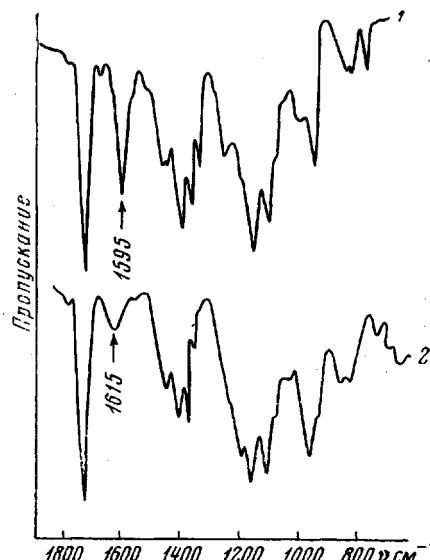


Рис. 2. ИК-спектры слоев, полученных при совместной конденсации на охлажденную до -196° поверхность паров ацетальдегида и натрия (1) или магния (2)

условиях, полностью растворима в воде, в то время как высокомолекулярный полиацетальдегид нерастворим в воде). При конденсации ацетальдегида с парами магния в ИК-спектре замороженного слоя обнаруживается полоса поглощения в области 1615 см^{-1} (рис. 2, кривая 2). Поскольку ни в спектре чистого мономера, ни в спектре модельного полимера нет полос поглощения в области $1595-1615 \text{ см}^{-1}$, появляющихся в продуктах совместной конденсации паров мономера и натрия или магния, то эти полосы можно отнести к валентным колебаниям винильной группы. В [11] было найдено, что полоса поглощения связи $\text{C}=\text{C}$ в винилате лития лежит в области 1610 см^{-1} . Наконец, в области малых частот в спектре слоя, полученного при совместной конденсации ацетальдегида и натрия, найдена

«лишняя» полоса при 452 см^{-1} , исчезающая после напуска в кювету влажного воздуха, которую в соответствии с данными [12], по-видимому, следует отнести к колебаниям связи $-\text{O}-\text{Na}$ в соответствующем винилате.

На основании экспериментальных данных, изложенных выше, можно сделать вывод, что при одновременной конденсации паров ацетальдегида и металла (магния или натрия) в газовой фазе или в момент конденсации на охлажденную поверхность происходит реакция с образованием анион-радикалов и винилатов соответствующих металлов. По нашему мнению, более вероятным является анионный механизм полимеризации, возбудителями которой являются обнаруженные нами продукты взаимодействия ацетальдегида с натрием или магнием. Как известно [13], алкоголяты являются катализаторами анионной полимеризации альдегидов (в частности, ацетальдегида) в жидкой фазе.

Авторы выражают благодарность М. Е. Мисюревичу за помощь в разработке методик, использованных в данной работе.

Выводы

1. При одновременной конденсации паров ацетальдегида и металла (магния или натрия) в газовой фазе или в момент конденсации на охлажденную поверхность происходит реакция с образованием анион-радикалов и винилатов соответствующих металлов.

2. Полимеризация ацетальдегида в рассматриваемых системах протекает, вероятно, по анионному механизму, возбудителями которой являются винилаты Mg или Na и анион-радикалы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
12 XI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Карагин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Высокомолек. соед., 1, 265, 1959.
2. В. А. Карагин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, И. М. Паписов, Высокомолек. соед., 3, 426, 1961.
3. В. А. Карагин, В. А. Кабанов, И. М. Паписов, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Париж, 1963.
4. С. Clashay, Compt. Rend., 251, 385, 1960.
5. В. С. Пшежецкий, В. А. Карагин, Н. А. Бах, Высокомолек. соед., 3, 925, 1961.
6. O. Vogl, J. Polymer Sci., 46, 261, 1960.
7. И. М. Паписов, Т. А. Писаренко, А. А. Панасенко, В. А. Кабанов, В. А. Карагин, Докл. АН СССР, 156, 669, 1964.
8. R. Clag, Z. phys. Chem., B26, 335, 1934.
9. N. Hirota, S. I. Weissman, J. Amer. Chem. Soc., 82, 4424, 1960.
10. Ph. H. Rieger, G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys., 37, 2811, 1962.
11. А. Н. Несмеянов, Л. А. Казицына, И. Ф. Луценко, Г. А. Руденко, Докл. АН СССР, 127, 115, 1959.
12. А. П. Симонов, Диссертация, 1965.
13. G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, G. W. Bassi, Makromolek. Chem., 37, 156, 1960.

УДК 678.84:678.01:5:

ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ МОЛЕКУЛ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВ

*B. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. Л. Виноградов,
С. Е. Якушина, Ц. Н. Вардосанидзе*

В ряде опубликованных работ [1—3] были получены полимеры метилфенилсилоxанов, отличающиеся числом и расположением фенильных радикалов в обрамлении силоxанового цикла. При этом, при одном и том же содержании фенильных групп в зависимости от изомерии строения исходных циклических мономеров полученная полимерная цепь, в прин-