

Таблица 3
Сополимеризация 1,1- (M₁) и 1,3-дихлорпропенов (M₁) со стиролом (M₂)

Взято в реакцию, ммоли		Выход сополимера, %	Содержание хлора (среднее) в сополимере, %	Не вступило в реакцию, ммоли		<i>r</i> ₁	<i>r</i> ₂
M ₁	M ₂			M' ₁	M' ₂		
1,1-Дихлорпропен-1							
4 1 2	1 1 3	2,55 10,23 5,79	6,32 1,92 1,11	3,988 0,994 1,995	0,880 0,795 2,707	0,025±0,025	37,0±1,5
1,3-Дихлорпропен-1							
3 3 1	1 2 1	4,35 3,14 20,0	2,29 1,37 1,02	2,994 2,997 0,994	0,824 1,840 0,593	0,0	82,5±2,5

Были определены константы сополимеризации 1,1- и 1,3-дихлорпропенов-1 с таким общепринятым эталоном, как стирол. Сополимеризацию проводили при 50° в присутствии 1 мол.% дициклогексилпероксидикарбоната и полученные сополимеры очищали так же, как в случае сополимеров ДХП. Данные о сополимеризации 1,1- и 1,3-дихлорпропенов-1 со стиролом приведены в табл. 3.

Выводы

1. Изучено влияние различных факторов на полимеризацию 3,3-дихлорпропена-1 в блоке.
2. Определены относительные активности 3,3-дихлорпропена-1 со стиролом и с винилацетатом, а также 1,1-дихлорпропена-1 и 1,3-дихлорпропена-1 со стиролом.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
9 IV 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Климентова, А. П. Супрун, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1264.
2. А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, Изв. СССР, Отд. хим. н., 1953, 989.
3. A. Kirmann, Bull. Soc. chim., 5, 860, 1934.
4. F. D. Mayo, K. M. Lewis, J. Amer. chem. Soc., 66, 1594, 1944.
5. Пат. США 2719934; РЖХим., 1, 2508, 1957.
6. Канад. пат. № 575 985; Chem. Abstrs, 53, 23109, 1959.

УДК 66.095.26 : 678.744

О СВОБОДНЫХ РАДИКАЛАХ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ НИТРОАЛКАНОВ

*A. И. Шрейберт, А. П. Хардин, О. И. Князева,
П. Г. Тишкиов*

Полимеризация метилметакрилата (ММА) в присутствии нитроалканов сопровождается уменьшением времени спин-решеточной релаксации даже в случае отсутствия превращения мономера в полимер, что, по-видимому, связано с участием свободных радикалов в этом процессе [1].

Для выяснения природы свободных радикалов и оценки их концентрации нами было проведено исследование полимеризации MMA в присутствии тетранитрометана, 1,1-динитроэтана и нитроэтана методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Экспериментальная часть

Полимеризацию MMA (0,029 моля) проводили при 50° в присутствии нитроалканов: тетранитрометана, 1,1-динитроэтана и нитроэтана (0,008 моля). В некоторых опытах дополнительно вводили перекись бензоила (0,0006 моля). Спектры ЭПР снимали на стандартном радиоспектроскопе РЭ-1301. Концентрацию свободных радикалов определяли по дифенилпикрилгидразилу методом сравнения интегральных кривых эталона и измеряемого образца [2].

Обсуждение результатов

При полимеризации MMA в присутствии нитроалканов сигнал ЭПР можно наблюдать через 90—150 мин. Спектр ЭПР свободных радикалов, образующихся при полимеризации MMA в присутствии тетранитрометана, 1,1-динитроэтана и нитроэтана, представляет триплет. В случае тет-

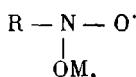


Рис. 1. Спектры ЭПР свободных радикалов в системе:
а — MMA + тетранитрометан; б — MMA + тетранитрометан + перекись бензоила; в — MMA + нитроэтан + перекись бензоила; г — MMA + 1,1-динитроэтан + перекись бензоила

ранитрометана компоненты сверхтонкой структуры (СТС) симметричны, имеют расщепление ± 17 э и ширину 3,4 э (рисунок). Симметричность триплета нарушается при добавлении в смесь MMA и тетранитрометана перекиси бензоила, а также при полимеризации MMA в присутствии 1,1-динитроэтана, нитроэтана и перекиси бензоила (см. рисунок).

Анализ СТС спектра позволяет предполагать изотропное сверхтонкое взаимодействие неспаренного $2 p_z$ -электрона кислорода, распределенного на негибридной $2 p$ -орбите азота N^{14} . Поскольку спин ядра N^{14} равен $I = 1$, это взаимодействие приводит к расщеплению каждого зеемановского уровня на три подуровня с энергиями [2]: $\epsilon_0 + A_i m_i$, где A_i — константа сверхтонкого расщепления, $m_i = 1; 0; -1$.

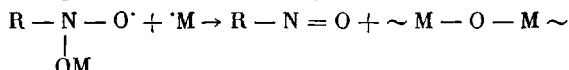
Следовательно, спектр ЭПР должен представлять триплет из равнодistantных друг от друга компонент и соответствовать радикалу:



где



Подобная структура свободного радикала хорошо объясняет механизм замедления полимеризации MMA в присутствии нитроалканов:



Полимерные радикалы взаимодействуют с кислородом нитрогруппы, в результате чего происходит обрыв цепи. Предлагаемый механизм, по-видимому, аналогичен полимеризации в присутствии ароматических нитросоединений [3—5].

Асимметричность триплета, уширение крайних компонент (см. рисунок) обусловлены, возможно, анизотропным сверхтонким диполь-дипольным взаимодействием магнитных моментов ядра N^{14} и электрона, а также в случае нитроэтана и 1,1-динитроэтана — высокой вязкостью среды.

Полимеризация ММА сопровождается увеличением концентрации свободных радикалов. Наибольшая концентрация, как и следовало ожидать, наблюдается при полимеризации ММА в присутствии тетранитрометана (см. таблицу). В некоторых опытах она возрастала до $1,2 \cdot 10^{16}$ парамагнитных центров/ см^3 . Сильное замедляющее действие тетранитрометана,

Концентрация и СТС свободных радикалов, образующихся при полимеризации ММА в присутствии нитроалканов при 50°

Состав смеси	Время полимеризации, мин.	Количество парамагнитных центров в 1 см^3	СТС свободных радикалов *			
			Соотношение интенсивностей	ΔH , э	δH_1 , э	δH_2 , э
ММА + тетранитрометан	90	$5 \cdot 10^{14}$	1 : 1 : 1 : 1	3,4	17	17
	150	$9,5 \cdot 10^{14}$	1 : 1,2 : 1,1	3,4	17	17
	320	$1,2 \cdot 10^{15}$	1 : 1,1 : 1,1	3,4	17	17
ММА + тетранитрометан + перекись бензоила	100	$6 \cdot 10^{14}$	1 : 1,2 : 1,1	3,4	17	17
	130	$9,5 \cdot 10^{14}$	1 : 1,7 : 1,7	3,4	17	17
	180	$1,8 \cdot 10^{15}$	1 : 2 : 1,9	3,4	17	17
	270	$8 \cdot 10^{15}$	Асимметричный спектр	12	35	35
	360	$1,2 \cdot 10^{16}$	То же	13	35	26
ММА + 1,1-динитроэтан + перекись бензоила	90	$4,3 \cdot 10^{15}$	» »	13	35	26
	150	$7 \cdot 10^{15}$	» »	13	36	26
ММА + пироэтан + перекись бензоила	150	$(1-3) \cdot 10^{13}$	» »	11,2	26	26
	300	$2,5 \cdot 10^{15}$	» »	11,2	26	26

* ΔH — пирина компонент; δH_1 и δH_2 — величины расщепления.

замеченное в работе [1], следует отнести за счет высокой концентрации малоактивных свободных радикалов, обрывающих цепь. Уменьшение количества нитрогрупп приводит, при прочих равных условиях, к снижению концентрации свободных радикалов (в случае нитроэтана она уменьшается до $(1-3) \cdot 10^{13}$ парамагнитных центров/ см^3), а следовательно, и к уменьшению замедляющего действия. Так, например, ММА удается заполимеризовать в присутствии нитроэтана и перекиси бензоила [1]. Таким образом, алифатические нитросоединения, являясь источниками малоактивных свободных радикалов, замедляют процесс полимеризации винильных мономеров.

Выводы

1. Методом ЭПР исследована полимеризация метилметакрилата в присутствии тетранитрометана, 1,1-динитроэтана и нитроэтана.
2. При полимеризации метилметакрилата в присутствии нитроалканов образуются свободные радикалы; определена их концентрация и СТС.
3. Объяснено замедляющее действие нитроалканов на процесс полимеризации метилметакрилата.

Волгоградский политехнический
институт

Поступила в редакцию
9 VI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шрейберт, А. П. Хардик, П. Г. Тишков, В. П. Прокопьев, А. Д. Шестакова, Высокомолек. соед., Б9, № 7, 1967.
2. Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов, Применение электронного парамагнитного резонанса в химии, Изд. АН СССР, 1962.
3. G. S. Hammond, R. D. Bartlett, J. Polymer Sci., 6, 617, 1951.
4. Ф. Тюдеш, И. Кенде, Т. Бережных, В. В. Солодовников, Кинетика и катализ, 6, 196, 1965.
5. З. А. Синицына, Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 32, 2614, 1958.