

После этого было измерено удельное объемное сопротивление пленки на воздухе (ρ_V), которое при 24° равнялось $1,3 \cdot 10^7 \text{ ом} \cdot \text{см}$.

В ИК-спектре такой пленки наблюдали появление интенсивной полосы поглощения 1640 см^{-1} , которая может быть отнесена к связи $>\text{C}=\text{C}<$ (рисунок). При этом в спектре присутствует также широкая полоса поглощения в области валентных колебаний групп ОН. Полоса поглощения группы $>\text{C}=\text{O}$ (1710 см^{-1}) слаба.

Таким образом, наиболее вероятно, что при нагревании с одновременным вакуумированием произошла термическая деструкция бромированного полиэтилена, при которой осуществлялось отщепление молекул НBr с образованием двойных связей. Процесс сопровождался частичным окислением, что видно из ИК-спектра.

Приведенные данные дают основание предположить, что уменьшение ρ_V (повышение электропроводности) полиэтилена следует отнести за счет образования двойных связей в макромолекуле и появления полисопряжения.

Выражаю благодарность А. Л. Гольденбергу за снятие ИК-спектров.

Научно-исследовательский
институт полимеризационных
пластмасс

Поступила в редакцию
3 V 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Полиэтилен и другие полиолефины (пер. с английского и немецкого), изд. «Мир», 1964.
2. Б. А. Кренцель, Хлорирование парафиновых углеводородов, изд. «Наука», 1964.
3. Б. А. Кренцель, Г. Е. Семенидо, Д. Е. Ильина, Высокомолек. соед., 5, 558, 1963.
4. H. H. g. Jellinek, Degradation of Vinyl Polymers, Acad. Press, N. J., 1955, p. 114.
5. Б. А. Кренцель, Г. Е. Семенидо, Д. Е. Ильина, М. В. Шишкова, Высокомолек. соед., 5, 564, 1963.

УДК 66.095.26:678(744+746):678=13

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

Р. Г. Каржаубаева, Г. П. Гладышев, С. Р. Рафиков

В последние годы сильно возрос интерес к исследованию полимеризации и сополимеризации ацетиленовых мономеров, так как полимеры ацетиленового ряда часто обладают полупроводниковыми свойствами, а также высокой термостойкостью и рядом других ценных свойств.

В литературе описаны радиационная и термическая полимеризация фенилацетилена [1, 2], радикальная полимеризация фенилацетилена в присутствии перекиси бензоила [2] и динитрила азоизомасляной кислоты [3]. Менее изучена радикальная сополимеризация производных ацетиленена с винильными мономерами. Так, например, относительно фенилацетилена имеются только сведения о сополимеризации его с метилакрилатом [4], акрилонитрилом [5] и 2-винилпиридином [6].

Нами исследовалась кинетика и механизм сополимеризации фенилацетилена (ФА) с метилметакрилатом (ММА) при фотохимическом инициировании в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК).

Изучено также влияние небольших количеств ФА на полимеризацию MMA при глубоких степенях превращения.

Экспериментальная часть

MMA очищали обычным способом [7] и перегоняли при остаточном давлении 100 м.м, отбирая фракцию с т. кип. 42°, n_D^{20} 1,412. Фенилацетилен (марки ч.) перегоняли при остаточном давлении 14 м.м; для работы использовали фракцию с т. кип. 42,5°, n_D^{20} 1,5470. Физические константы обоих мономеров согласуются с литературными данными. ДАК дважды перекристаллизовывали из ацетона и сушили в вакууме до постоянного веса; т. пл. 102—103°.

Сополимеризацию проводили в присутствии 0,1% ДАК в откаченных и запаянных дилатометрах из молибденового стекла, которые облучались светом с длиной волны 365 м.м.

Образующиеся сополимеры осаждали гексаном, затем растворяли в бензоле и трижды переосаждали из бензольных растворов гексаном. Продукты сушили в вакууме до постоянного веса и анализировали на содержание углерода и водорода. По данным элементарного анализа рассчитывали состав сополимеров.

Результаты и их обсуждение

Предварительными опытами была определена продолжительность процесса полимеризации, в течение которой степень превращения не превышала бы 5%. Сополимеризацию изучали при четырех различных началь-

Сополимеризация MMA [M_1] и FA [M_2] при 60°

$[M_1]_0$	$[M_1]$	$[M_2]_0$	$[M_2]$	Продолжительность опыта, часы	Степень превращения, %	Содержание углерода, %
50,5	67,5	49,5	32,5	5,4	3,7	70,92; 70,12
42,0	62,0	58,0	38,0	5,74	2,3	72,16; 72,77
28,2	50,8	71,8	49,2	23,8	2,8	76,28; 76,44
23,6	47,7	76,4	52,3	46,17	2,5	77,15; 76,26

Причина: $[M_1]_0$ и $[M_2]_0$ — начальные концентрации MMA и FA; $[M_1]$ и $[M_2]$ — концентрации мономеров в сополимере. Концентрация мономеров выражена в мол. %.

ных соотношениях мономеров. Воспроизводимость результатов проверяли в трех параллельных сериях опытов. При этом расхождения в полученных данных не превышали 5%. Типичные результаты, полученные в одной из серий опытов, представлены в таблице. Поскольку степень превращения не превышала 5%, величины относительных активностей мономеров r_1 MMA и r_2 FA определяли графическим методом, используя дифференциальное уравнение состава сополимера [8]. Были найдены следующие константы сополимеризации: $r_1 = 1,5 \pm 0,03$; $r_2 = 0,20 \pm 0,02$. Расчет по методу Файнмана и Росса [9] также дает значения $r_1 = 1,5$ и $r_2 = 0,20$.

Таким образом, из данных по определению r_1 и r_2 следует, что при взаимодействии с обоими типами макрорадикалов MMA более активен, чем FA.

На рис. 1 приведена зависимость скорости сополимеризации от состава мономерной смеси для изученной системы. Из рис. 1 видно, что увеличение концентрации FA в системе способствует значительному понижению скорости реакции. Таким образом, FA проявляет свойства слабого ингибитора, добавление которого в количестве ~5% существенно по-

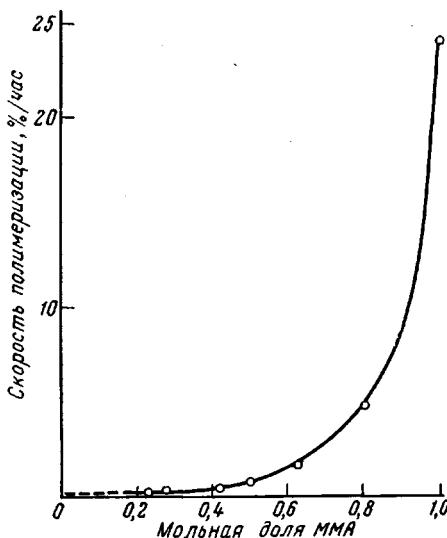


Рис. 1. Сополимеризация MMA и FA при 60°

жению скорости реакции. Таким образом, FA проявляет свойства слабого ингибитора, добавление которого в количестве ~5% существенно по-

нижает скорость полимеризации. При добавлении малых количеств ФА (порядка десятых процента) к ММА эффект ингибирования становится чрезвычайно малым. Однако с увеличением глубины превращения он усиливается (рис. 2). Это хорошо согласуется с высказанными ранее положениями о том, что ингибирующая активность слабых ингибиторов существенно зависит от вязкости среды [10].

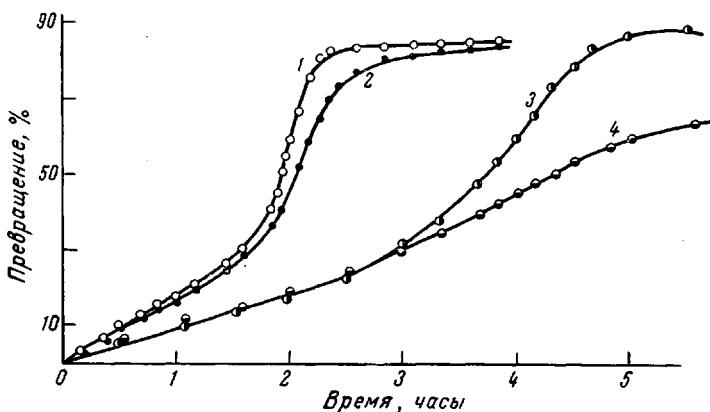


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации ММА в присутствии ДАК при 60°:

1 — 0,05% ДАК; 2 — 0,05% ДАК + 0,2% ФА; 3 — 0,01% ДАК;

4 — 0,01% ДАК + 0,2% ФА

Таким образом, ФА, как и другие слабые ингибиторы полимеризации ММА, можно использовать для уменьшения гель-эффекта при полимеризации этого мономера.

Выводы

1. Определены относительные активности метилметакрилата и фенилацетилена при сополимеризации.
2. Изучена зависимость скорости сополимеризации от состава monomerной смеси для системы метилметакрилат — фенилацетилен.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию:
3 V 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Баркалов, А. А. Берлин, В. И. Гольданский, Б. Г. Дзантиев, Высокомолек. соед., 2, 1103, 1960.
2. И. М. Баркалов, А. А. Берлин, В. И. Гольданский, Го Минь-гао, Высокомолек. соед., 5, 368, 1963.
3. И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Го Минь-гао, Докл. АН СССР, 155, 883, 1964.
4. K. W. Doak, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1525, 1948.
5. K. W. Doak, J. Amer. Chem. Soc., 72, 4681, 1950.
6. C. S. Price, C. F. Greene, J. Polymer Sci., 6, 11, 1951.
7. Р. Корли, Сб. Мономеры, Изд. иностр. лит., 1954, стр. 135.
8. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 67, 1774, 1945.
9. M. Fineman, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
10. Г. П. Гладышев, С. Р. Рафикова, Н. В. Чурбакова, Докл. АН СССР, 165, 133, 1965.