

Отсутствие полосы 2200 см^{-1} указывает на наличие в продукте только концевых $\text{C}\equiv\text{C}$ -связей. Полосы, характерные для ароматических соединений, в спектре отсутствуют. Циклические углеводороды не обладают достаточно характерными частотами, и идентификация их была в нашем случае затруднительной.

В спектре ТП (рисунок, б) на фоне, обусловленном рассеянием образца, который не удалось полностью устраниТЬ, наблюдались лишь основные полосы, характерные для углеводородов. По сравнению со спектром ЖП наблюдалось сильное обеднение спектра. Значительно уменьшилась интенсивность полос концевых двойных связей ($910, 890, 1640 \text{ см}^{-1}$), и исчезли полосы тройных $\text{C}\equiv\text{C}$ -связей (2110 и 3310 см^{-1}).

На основании полученных данных можно сделать предположение о различии механизмов образования жидкого и твердого продуктов полимеризации пропилена в электрическом разряде. Образование ЖП, по-видимому, происходит через отщепление водорода и последующую агрегацию молекул мономера с сохранением концевых двойных связей, в то время как образование ТП в основном через радикальную полимеризацию. Это предположение согласуется с кинетическими данными по образованию ЖП и ТП, полученными в [3]. Наряду с последним процессом протекает сшивание и науглероживание полимеризата под действием электрического разряда. Как для ЖП, так и для ТП характерна сильная рандомичность структуры, являющаяся следствием неселективности химического действия разряда.

Выводы

Установлено, что при воздействии электрического разряда на пропилен образуется полимеризат, состоящий из жидкой и твердой фаз, спектры которых характерны для сложной смеси углеводородов.

Предполагается, что образование жидкой фазы происходит через отщепление водорода и последующую агрегацию молекул мономера (с сохранением концевых двойных связей), а образование твердой фазы — в основном через радикальную полимеризацию (с раскрытием двойных и тройных связей).

Институт физики АН
АзербССР

Поступила в редакцию
3 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н. Еремин, Элементы газовой электрохимии, Изд-во Моск. гос. ун-та, 1962.
2. М. А. Багиров, В. М. Шлимак, Докл. АН АзербССР, 18, 15, 1962.
3. З. И. Ашурлы, В. Г. Бабаян, М. А. Багиров, Ч. А. Фатализаде, Докл. АН АзербССР, 22, 29, 1966.
4. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
5. Применение спектроскопии в химии (под ред. В. Веста), Изд-во иностр. лит., 1959.

УДК 678.744:66.095.2.8

ИЗУЧЕНИЕ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ВИНИЛЕНКАРБОНАТА

Т. Ф. Баскова, О. М. Климова

Виниленкарбонат (ВК) — сложный эфир угольной кислоты и гипотетического спирта виниленгликоля (ВГ) — способен полимеризоваться и со-полимеризоваться с виниловыми мономерами [1]. Особенностью ВК является его способность гидролизоваться с образованием ВГ, который либо изомеризуется в гликолевый альдегид, либо образует с O_2 окислительно-восстановительную систему. Такая образующаяся система способна ини-

цировать полимеризацию мономеров, хотя бы частично растворимых в воде [2]. Механизм образования окислительно-восстановительной системы был предложен ранее [3].

Цель данной работы — изучение количественных зависимостей между содержанием O_2 в системе, скоростью гидролиза ВК и инициирующей способностью его водных растворов.

Экспериментальная часть

Изучение инициирующей способности водных растворов ВК проводили на акриламиде (АА). Выбор мономера обусловлен тем, что в этом случае весь процесс протекает в гомогенных условиях. АА имел т. пл. 84,5°; ВК, перегнанный в вакууме, имел n_D^{25} 1,4194.

Воду применяли после двукратной перегонки. Удаление кислорода из воды достигали кипячением при пропускании через нее очищенного азота. Содержание O_2 в воде определяли иодометрическим методом Винклера [4] (с точностью до 0,1 мг/л).

В реакционный сосуд, изолированный от воздуха, загружали АА и ВК и после продувки азотом туда же вводили воду с определенным содержанием O_2 . Степень превращения определяли весовым методом.

Результаты опытов и их обсуждение

Влияние содержания O_2 в реакционной среде на процесс полимеризации АА.

Полимеризацию проводили при рН 5,6, создаваемой водным раствором ВК. При проведении полимеризации акриламида в воде с содержанием O_2 ,

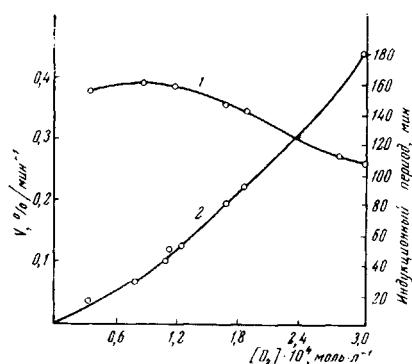


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации (1) и индукционного периода (2) от концентрации O_2 при ВК = 0,0798 и АА = 2 моль·л⁻¹

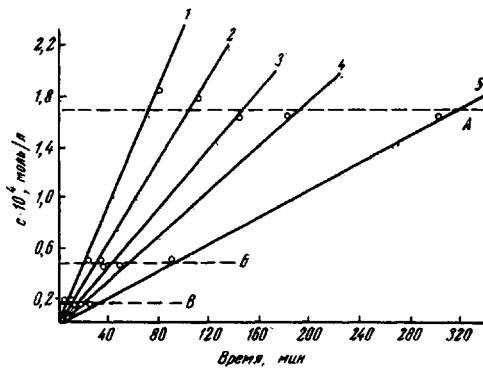


Рис. 2. Индукционный период в зависимости от исходной концентрации ВК и O_2 :
A — $3,125 \cdot 10^{-4}$; Б — $0,875 \cdot 10^{-4}$; В — $0,3125 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ О₂; концентрация ВК (моль·л⁻¹): 1 — 0,172; 2 — 0,147; 3 — 0,115; 4 — 0,0798; 5 — 0,0484

$3,125 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ (10 мг·л⁻¹) наблюдается значительный индукционный период, который уменьшается с уменьшением концентрации O_2 (рис. 1, кривая 2). Общая скорость полимеризации увеличивается (кривая 1), а характеристическая вязкость водных растворов полиакриламида возрастает от 6,5 при $3,125 \cdot 10^{-4}$ до 17,5 при $0,78 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ O_2 .

Рассчитанный порядок по ВК оказался равным 0,5 при условии, если концентрация ВК не менее 0,115 моль·л⁻¹. При меньшей концентрации ВК порядок по ВК увеличивается до 0,85. Наблюданное повышение обусловлено значительным избытком O_2 по отношению к количеству образующегося ВГ. Можно предположить, что в этих условиях образующиеся первичные радикалы реагируют преимущественно с O_2 .

На основании экспериментальных данных найдено, что общая скорость полимеризации подчиняется уравнению: $v = K[BK]^{0,5}[AA]$ при $[BK] \geqslant$

$\geq 0,115 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и $[O_2] \leq 3,125 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Индукционный период зависит от исходных концентраций ВК и O_2 :

$$\tau = K^1 [VK]^{-1} [O_2].$$

Было рассчитано количество гидролизованного ВК через определенные промежутки времени при 20° .

Зависимость между количеством гидролизованного ВК и исходной концентрацией ВК показана на рис. 2 (кривые 1—5). Экспериментальные точки и горизонтальные пунктирные линии показывают время начала по-

лимеризации при различном исходном содержании O_2 : $3,125 \cdot 10^{-4}$, $0,875 \cdot 10^{-4}$ и $0,3125 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Во всех случаях к началу полимеризации отношение содержания гидролизованного ВК к исходному содержанию O_2 остается постоянным, близким 0,5.

В процессе гидролиза ВК уменьшается содержание O_2 в растворе. Так, в $0,0798 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ растворе ВК концентрация O_2 уменьшается от $3,125 \cdot 10^{-4}$ до $0,75 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (рис. 3).

Влияние рН среды на скорость полимеризации.

Изучение процесса полимеризации

акриламида при pH 5,6, 8,2 и 10 показало, что с увеличением pH увеличивается общая скорость полимеризации и резко сокращается индукционный период (до 1 мин. при pH 10). Скорость инициирования увеличивается и E_{in} уменьшается.

pH	$v_{in} \cdot 10^9$ * при 20°	5,6	8,2
	E_{in} , ккал/моль	12,7	10,6

Полученные данные объясняют тот факт, что полимеризация ВК может протекать в водной среде в присутствии O_2 воздуха, тогда как полимеризация в безводной среде ингибируется даже следами O_2 . Можно предположить, что в течение индукционного периода происходит связывание находящегося в системе O_2 образующимся виниленгликолем. Образующиеся при взаимодействии последнего с O_2 свободные радикалы инициируют полимеризацию, однако в течение индукционного периода этот процесс подавляется избытком O_2 подобно тому, как это происходит при полимеризации ВК в органических растворителях. По мере «выбиивания» O_2 из воды снижается его роль как ингибитора и начинается образование полимера.

Выходы

1. В процессе полимеризации, инициируемой окислительно-восстановительной системой виниленгликоль (ВГ) — O_2 в водной среде, происходит уменьшение количества O_2 вследствие его взаимодействия с продуктом гидролиза ВК. Образование полимера наблюдается при достижении соотношения количества гидролизованного ВК к исходному содержанию O_2 , близкому 0,5.

* v_{in} рассчитывали по средней степени полимеризации при концентрации ВК $0,0798 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

2. Величина индукционного периода определяется содержанием ВК и O_2 в смеси и скоростью гидролиза ВК. С увеличением рН среды уменьшается $E_{ин}$.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
6 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Hayashi, S. mets, J. Polymer Sci, 31, 237, 481, 1958.
2. Л. Е. Клубикова, В. Ф. Казанская, О. М. Климова, Авт. свид. 188664; Бюлл. изобретений, 1966, № 22.
3. В. Ф. Казанская, О. М. Климова, Высокомолек. соед., А9, 1889, 1967.
4. И. М. Кольтгоф, Р. Белчар, С. А. Стенгер, Дж. Матсуяма, Объемный анализ, т. 3, Госхимиздат, 1961.

УДК 541.64:678.675:678.01:54

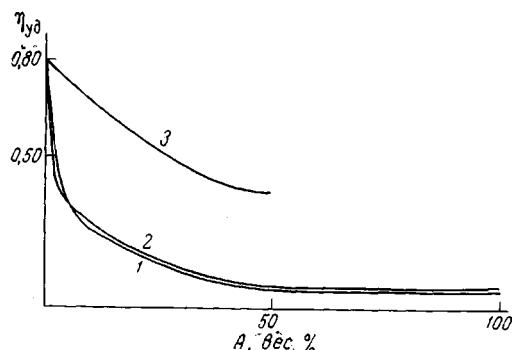
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИАМИДОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ ОКСИГРУППАМИ

*M. H. Богданов, A. Y. Лещинер, L. A. Пляшкевич,
A. B. Раскина*

Возможность химической модификации полiamидов может быть расширена за счет введения реакционноспособных групп. Так, ранее мы сообщали о синтезе полiamидов с ароматическими аминогруппами [1, 2] и их превращениях [3].

В настоящей работе исследовалась возможность введения в полiamиды ароматических оксигрупп путем добавок к ϵ -капролактуму (КЛ) гексаметилендиаммониевых солей оксибензолдикарбоновых кислот. В качестве последних были использованы соли окситетрафталевой кислоты (ОТГ), 4-оксизофталевой кислоты (4-ОИГ) и 5-оксизофталевой кислоты (5-ОИГ).

Добавки названных солей к КЛ по-разному влияют на свойства получаемых сополимеров. Так, при увеличении содержания солей ОТГ и 4-ОИГ в исходной смеси с КЛ молекулярный вес сополимера резко падает (см. рисунок), и растворимые и плавкие продукты получаются при любом соотношении компонентов. В отличие от этих солей при добавке соли 5-ОИГ к КЛ молекулярный вес уменьшается в гораздо меньшей степени, а при определенном содержании соли 5-ОИГ в смеси в зависимости от условий получения полимера получаются неплавкие и нерастворимые продукты. Полученные результаты согласуются с данными, приведенными ранее [2] для аминобензолдикарбоновых кислот, в случае которых наличие заместителя в *ортого*-положении к одной из двух карбоксильных групп подавляет реакционную способность последней, в ре-



Зависимость η_{red} 0,5%-ных растворов полимеров в трикрезоле от содержания (A) солей гексаметилендиамина и оксибензолдикарбоновых кислот в смеси с КЛ:

1 — ОТГ; 2 — 4-ОИГ; 3 — 5-ОИГ