

экспериментальные диаграммы получаются зауженными практически сразу после формирования седиментирующей границы.

Исходя из полученных соотношений, обсуждены существующие приемы обработки данных седиментационных опытов.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
12 IX 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, Докл. АН СССР, **153**, 1122, 1963.
2. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, А. В. Подалинский, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965, Р415.
3. И. Я. Поддубный, А. В. Подалинский, В. А. Гречановский, Докл. АН СССР, **167**, 1102, 1966.
4. С. Е. Бреслер, С. Я. Френкель, Ж. техн. физики, **23**, 1502, 1953.
5. R. L. Baldwin, Biochem J., **65**, 503, 1957.
6. H. Fujita, J. Chem. Phys., **24**, 1084, 1956.
7. K. E. van Holde, J. Phys. Chem., **10**, 1952, 1960.
8. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, Докл. АН СССР, **175**, 396, 1967.
9. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Токио — Киото, 1966, препринт 4.3.08.

УДК 66.095.26 : 678.(744+746)

ИНГИБИРОВАНИЕ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНАМИ

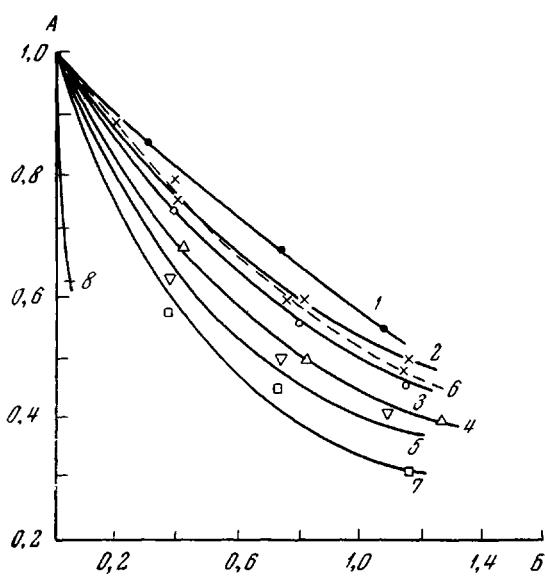
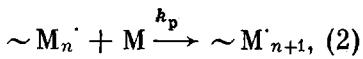
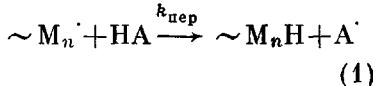
A. П. Титов, B. B. Котов

Известно, что этиленовые углеводороды в различных реакциях могут проявлять двойственную реакционную способность: присоединение по двойной связи и отрыв атомов водорода, находящихся в *α*-положении по отношению к двойной связи. В свободнорадикальных цепных реакциях отрыв этих атомов водорода приводит к образованию сравнительно мало активных свободных радикалов аллильного типа, что может привести к торможению или полному ингибиции некоторых цепных процессов [1—8]. В случае свободнорадикальной полимеризации отрыв от олефинов аллильных атомов водорода (передача цепи) приводит также к понижению молекулярного веса образующегося полимера [1, 9]. Эффект торможения цепных радикальных реакций олефинами различного строения не одинаков. Систематические исследования и объяснения отдельных фактов влияния строения олефинов на степень их торможения полимеризации отсутствуют. Такая постановка вопроса намечается в связи с некоторыми другими радикальными процессами [7, 8], но в этих случаях нет достаточно полных систематических исследований и объяснений имеющихся фактов.

Нами изучено торможение полимеризации метилметакрилата (ММА) олефинами различного строения и некоторыми алкилароматическими углеводородами при проведении полимеризации в растворе в этих веществах. На рисунке показана зависимость степени торможения полимеризации MMA от отношения объемов растворителя к мономеру. Относительное расположение кривых показывает, что олефины значительно сильнее замедляют скорость полимеризации, чем «инертный» *n*-гексан. Дополнительный тормозящий эффект по сравнению с замедлением за счет разбавления в случае полимеризации в растворе в гексане, как уже отмечалось ранее, обусловлен участием олефинов в реакции передачи цепи с образованием менее активного радикала аллильного типа.

Участие олефинов в реакции передачи цепи подтверждается величинами молекулярных весов полиметилметакрилата, приведенными в табл. 1. Степень торможения полимеризации отдельными олефинами увеличивается в ряду гексен-1 < 2,3-диметилбутен-2 < 3-метилбутен-1 < циклогексен < аллилбензол < канифоль и определяется их химической активностью и различием в мольных объемах, приводящим к влиянию на кон-

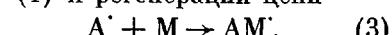
центрацию олефинов в полимеризационной системе. Сравнение характера влияния строения олефинов на степень торможения ими полимеризации (см. рисунок) и на активность их при передаче цепи (табл. 2, 3), которая количественно характеризуется константой передачи цепи $K = k_{\text{пер}} / k_p$, где $k_{\text{пер}}$ и k_p — соответственно константы скоростей элементарных реакций передачи и роста цепи, протекающих по схемам:



Зависимость относительной скорости полимеризации MMA в растворах в углеводородах от объемного отношения растворитель : мономер

1 — н-гексан; 2 — гексен-1; 3 — 2,3-диметилбутен-2; 4 — 3-метилбутен-1; 5 — циклогексен; 6 — дифенилметан; 7 — аллилбензол; 8 — канифоль. A — отношение скорости полимеризации в растворе к скорости полимеризации в отсутствие растворителя; B — объемное отношение растворитель : мономер

матическими углеводородами, которые являются агентами передачи цепи [10]. При анализе закономерностей изменения степени торможения полимеризации в зависимости от строения олефинов использовали величины констант передачи цепи, определенные при термической полимеризации стирола, характер закономерного изменения которых должен быть, по-видимому, таким же, что и при передаче цепи полиметилметакрилатного радикала через те же углеводороды. Влияние на эффект торможения различия в мольных объемах олефинов было учтено умножением величин констант передачи цепи на коэффициенты, равные отношению мольных объемов олефинов к мольному объему гексена-1, принятому за единицу (табл. 3). Определенные в данной работе в сравнимых условиях константы передачи цепи полистирольным радикалом через циклогексен, дифенилметан, алкилбензол и канифоль (табл. 2) позволяют дополнить ранее известные сведения о влиянии химического строения олефинов на их



которые могут влиять на степень замедления полимеризации в зависимости от строения олефина, главную роль, по-видимому, играет реакция передачи цепи. Выпадение из этой закономерности данных для дифенилметана согласуется с известными фактами отсутствия торможения полимеризации MMA алкиларо-

матическими углеводородами, которые являются агентами передачи цепи [10]. При анализе закономерностей изменения

Таблица 1
Молекулярные веса полиметилметакрилата, полученного в присутствии различных растворителей

Растворитель	Объемное отношение растворитель : мономер	Мол. вес полимера
Без растворителя	0,00	1440000
н-Гексан	0,28	1370000
Гексен-1	0,38	815000
2,3-Диметилбутен-2	0,38	392000
Циклогексен	0,35	374000
Дифенилметан	0,38	308000
Аллилбензол	0,36	163000
Живичная канифоль	0,02	169000

активность в реакции передачи цепи [9]. Активность этих углеводородов в реакции передачи цепи увеличивается в следующем ряду: гексен-1 < < циклогексен < дифенилметан < аллилбензол < канифоль. Отсюда (табл. 2) следует, что активность атомов водорода, стоящих у атомов угле-

Таблица 2

**Константы передачи цепи (K) полистирольного радикала
через углеводороды при термической полимеризации
стирола**

Растворитель	$\{K \cdot 10^4\}$	Величина $K \cdot 10^4$, приходящаяся на один актив- ный атом водо- рода в молекуле растворителя
Гексен-1	2,5*	1,25
2,3-Диметилбутен-2	5,4*	0,45
3-Метилбутен-1	6,9*	6,9
Циклогексен	15,0	3,75
Дифенилметан	26,0	13,0
Аллилбензол	34,0	17,0
Живичная канифоль	1600,0	—

* Из работы [9].

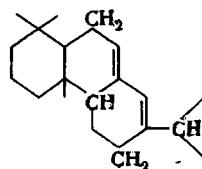
Таблица 3

**«Приведенные» константы передачи цепи полистирольного радикала
через различные растворители при термической полимеризации стирола**

Растворитель	Мольный объем при 20°, л/моль	Отношение мольного объе- ма растворите- ля к мольному объему гексе- на-1	Константа передачи цепи, $K \cdot 10^4$	«Приведенные» константы пере- дачи цепи, $K_{пр} \cdot 10^4$
Гексен-1	0,125	1,00	2,5	2,5
2,3-Диметилбутен-2	0,119	0,95	5,4	5,1
3-Метилбутен-1	0,111	0,89	6,9	6,1
Циклогексен	0,102	0,82	15,0	12,3
Дифенилметан	0,168	1,34	26,0	35,0
Аллилбензол	0,131	1,05	34,0	36,0
Живичная канифоль	—	—	1600,0	—

рода, находящихся в цикле, в три раза превышает активность атомов водорода в аналогичном олефине с углеродной цепью нормального строения (циклогексен, гексен-1). Одновременное сопряжение с винильной и фенильной группами и с двумя фенильными группами в еще большей степени увеличивает подвижность атомов водорода. Так, активность атомов водорода в дифенилметане в 10,4 раза, а в аллилбензоле в 13,6 раза превышает активность атомов водорода в молекуле гексена-1. Сравнение констант передачи цепи через аллилбензол и дифенилметан позволяет сделать вывод, что винильная группа оказывает большее влияние на подвижность атомов водорода, чем фенильная. Большая величина константы передачи цепи через канифоль указывает, по-видимому, на очень большую подвижность «аллильных» атомов водорода, находящихся в циклической системе, содержащей сопряженные двойные связи, как это видно

из формулы абиетиновой кислоты — одной из основных составных частей канифоли:



Экспериментальная часть

Исходные вещества. В качестве мономеров использовали стирол-ректификат с концентрацией 99,4% и технический метилметакрилат, отмытый от стабилизатора. Мономеры перед полимеризацией дополнительно перегоняли в вакууме. 2,3-Диметилбутен-2 получен синтезом Гриняря из бромистого изопроцила и ацетона с последующей дегидратацией полученного спирта кипячением над металлическим иодом. Гексен-1 и 3-метилбутен-1 синтезированы из гексил- и изоамилацетатов термическим разложением при 450°. Циклогексен получен из циклогексанола дегидратацией над окисью алюминия при 350°. Олефины после обычной обработки подвергали дополнительной ректификации на колонке эффективности 15 теоретических тарелок. Аллилбензол и дифенилметан взяты в виде реагентов: первый из них перегнан на колонке, а второй трижды перекристаллизован из этилового спирта. Кроме того, в работе использовали техническую живичную канифоль.

Методика. Полимеризацию изучали в дилатометрах объемом 10 мл с градуированной частью объемом 1 мл с ценой деления 0,01 мл. Реакцию проводили до глубины полимеризации около 5%. Полимеризацию стирола вели при 100° MMA — при 50°. Инициатором при полимеризации MMA служил динитрил азоизомасляной кислоты, концентрация которого во всех случаях была постоянной и равнялась $4,53 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Полимеризация стирола инициировалась термически. Осаждение полимеров из реакционной массы проводили этиловым спиртом. После трехкратного переосаждения спиртом из бензольного в случае полистирола и уксуснокислого в случае полиметилметакрилата растворов полимеры сушили в вакууме при 60°. Молекулярные веса полученных полимеров определяли вискозиметрически.

Выводы

1. Изучены термическая полимеризация стирола и инициированная полимеризация метилметакрилата в растворах в некоторых олефинах и алкиларomaticеских углеводородах.
2. Установлен следующий ряд изменений активности углеводородов в реакции передачи цепи: циклогексен < дифенилметан < аллилбензол < канифоль.
3. По способности ингибировать полимеризацию метилметакрилата углеводороды располагаются в следующей последовательности: канифоль > аллилбензол > циклогексен > 3-метилбутен-1 > 2,3-диметилбутен-2 > дифенилметан > гексен-1.
4. Влияние химического строения углеводородов на их тормозящий эффект объяснено отличием их активностей в реакции передачи цепи, количественно характеризуемых величинами констант передачи цепи.

Воронежский филиал Научно-исследовательского
института синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
16 I 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Frank, J. Blegen, J. Juskur, P. Smith, Industr. and Engng Chem., **39**, 893, 1947.
2. P. Agron, T. Alfrey, J. Boheg, H. Haas, H. Wecher, J. Polymer Sci., **3**, 157, 1948.
3. J. M. Wilson, E. S. Pean, Industr. and Engng Chem., **40**, 530, 1948.
4. F. A. Raal, C. Y. Dauby, J. Chem. Soc., 1949, 2219.
5. А. Д. Абкин, С. Н. Каменская, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, **27**, 1604, 1953.
6. J. Scanlan, Trans. Faraday Soc., **50**, 756, 1954.

7. Е. С. Коутан, Trans. Faraday Soc., Disc., 1951, № 10, 163.
8. А. Д. Степухович, Химическая кинетика и цепные реакции, изд-во «Наука», 1966, стр. 341.
9. А. П. Титов, И. А. Лившиц, Ж. общ. химии, 29, 1605, 1959.
10. S. Basu, J. Nath, S. R. Ralit, Proc. Roy. Soc., 202, 485, 1950.

УДК 546.23.01 : 53

О ПЕРЕХОДЕ СЕЛЕНА В ВЯЗКО-ТЕКУЧЕЕ СОСТОЯНИЕ

Х. М. Халилов, Б. Б. Кулгев

Возросший интерес к механическим свойствам аморфного селена связан с его широким применением в электрографии, производстве фотоэлементов и люминофоров.

Результаты измерения температурной и временной зависимости деформации дают возможность получать спределенные сведения о переходе

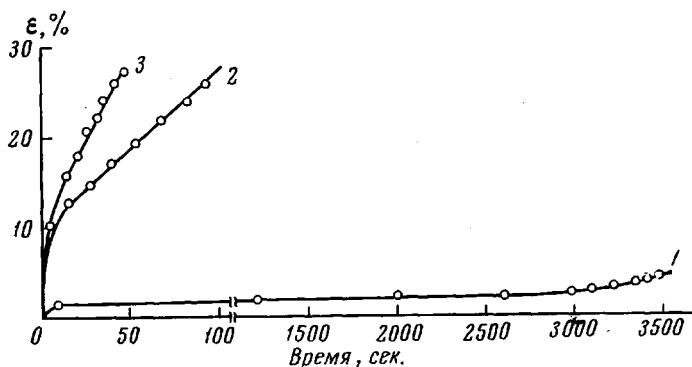


Рис. 1. Временная зависимость деформации аморфного селена при температурах ($\sigma = \text{const}$): 1 — 31; 2 — 40 и 3 — 48°

и полимерных веществ в вязко-текучее состояние и определять их температуры текучести [1—2].

Исходя из этих соображений, нами был исследован процесс перехода аморфного селена в вязко-текучее состояние в зависимости от режима деформации, температуры и концентрации в нем примесей фосфора и серы. Исследования проводили под действием постоянного напряжения [3]. Образцы селена готовили в виде нитей, диаметром 0,10—0,20 мм, которые получали из расплава в вакууме. Аморфную структуру нитей контролировали рентгенографическим методом.

Результаты, полученные при изучении временной зависимости деформации аморфного селена при различных температурах, приведены на рис. 1. Изотермы 1—3 были построены по данным, полученным при постоянном напряжении, равном 0,25 кГ/мм². Как видно из рисунка, с увеличением температуры сокращается время, требуемое для появления вязко-текучего состояния селена. В вязко-текучем состоянии деформация селена происходит с постоянной скоростью, что дает возможность применить закон Ньютона, и значение коэффициента вязкости остается постоянным [4].

Примеси различных веществ оказывают значительное влияние на временную зависимость деформации селена. Время, требуемое для перехода селена в вязко-текучее состояние, заметно возрастает с увеличением содержания в нем примеси фосфора (рис. 2). Чем больше содержание фос-