

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. И. Федоров, С. Д. Бондаренко, Тр. межвузовской конференции по поверхностным и контактным явлениям в полупроводниках, 1962, Изд-во Томского ун-та, 1964, 476.
2. Ю. И. Федоров, Ю. Д. Семчиков, Б. Е. Раснедова, Тр. по химии и химической технологии, вып. 1, 1965, 164.
3. Н. Џ. Bergnstein, W. C. Quimby, J. Amer. Chem. Soc., 65, 1815, 1943.
4. В. Нойес, В. Бекальхайд, Методы фотохимического синтеза органических веществ, Изд-во иностр. лит., 1951.
5. Б. А. Радиль, Диссертация, 1967.

УДК 66.095.26 : 678.(744+745)-13

ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ АКТИВНОСТИ ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА С БИЦИКЛО-{2,2,1}- ГЕПТЕН-5-ДИКАРБОНОВОЙ-2,3-КИСЛОТОЙ И ЕЕ АНГИДРИДОМ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

Л. Д. Мазо, А. И. Езриелев, Е. С. Роскин

В последнее время стали появляться работы по сополимеризации широко известных мономеров (акрилонитрил, винилацетат, стирол и др.) с соединениями, полученными диеновым синтезом [1, 2].

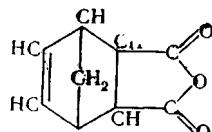
Большое число соединений, которые могут быть использованы в качестве диенофилов, и многообразие сопряженных диеновых систем открывают широкие возможности по получению этого нового типа мономеров. Ввиду этого особенно важным является изучение влияния структуры аддуктов на их поведение при свободнорадикальных реакциях и, в частности, при сополимеризации с другими мономерами.

Диеновый синтез приводит к получению соединений, содержащих шестичленное гидроароматическое кольцо с одной двойной связью, за счет которой они могут сополимеризоваться с другими соединениями. Сами аддукты обычно по свободнорадикальному механизму не полимеризуются и поэтому соответствующая константа сополимеризации r_2 , как правило, равна или близка к 0, но достаточно легко сополимеризуются с другими ненасыщенными соединениями.

Среди различных соединений этого типа наиболее высокой реакционной способностью обладают норборнены — аддукты различных диенофилов с цикlopентадиеном [1].

Нами исследовалась сополимеризация акрилонитрила (АН) с аддуктами цикlopентадиена и малеиновой кислоты и ее ангидрида. Синтез этих аддуктов впервые был осуществлен и описан еще в 1928 г. [3]. Простота и легкость проведения данной реакции, а также доступность исходного сырья открывают путь к промышленному использованию данных соединений.

В литературе описана сополимеризация АН с малеиновым ангидридом и определены относительные активности этих мономеров при их сополимеризации ($r_1 = 6, r_2 = 0$) [4]. Мы ожидали, что сополимер АН с аддуктом цикlopентадиена и малеинового ангидрида, который имеет строение



будет иметь более равномерный состав и меньшую величину r_1 , чем в случае сополимеризации АН с малеиновым ангидридом.

В настоящей работе исследовалась сополимеризация АН с бицикло-[2,2,1]-гептен-5-дикарбоновой-2,3 кислотой (ДК) по радикальному механизму в водной среде (гетерогенная полимеризация) и в среде концентрированного водного раствора роданистого натрия (гомогенная полимеризация), а также сополимеризация АН с ангидридом бицикло-[2,2,1]-гептен-5-дикарбоновой-2,3 кислоты (АДК) в массе и бензole (гетерогенная полимеризация) и в диметилформамиде (гомогенная полимеризация).

Исходные продукты. Акрилонитрил. Технический продукт обрабатывали 5%-ным водным раствором едкого натра для удаления ингибитора, перегоняли и сушили хлористым кальцием, а затем вторично перегоняли; т. кип. 77,5°, n_D^{20} 1,3980.

Бицикло-[2,2,1]-гептен-5-дикарбоновую-2,3 кислоту (ДК) и ее ангидрид (АДК) получали по методике [3]; т. пл. кислоты 178–179°, т. пл. ангидрида 164°.

Динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) дважды перекристаллизовывали из метанола.

Диметилформамид (ДМФ) марки чистый обезвоживали гидридом кальция и перегоняли в вакууме, т. кип. 50° (15 мм), n_D^{20} 1,4295.

Меченный тритием АДК получали по методике [3] из меченного тритием дициклопентадиена, образующегося спонтанной димеризацией тритиевого циклопентадиена. Меченный тритием циклопентадиен получали из обычного циклопентадиена изотопным обменом с T_2O в присутствии щелочного катализатора [5].

Остальные реактивы марок ч.д.а. и х.ч. дополнительно не очищали.

Статическую сополимеризацию проводили в стеклянных ампулах в атмосфере азота. В качестве инициатора для водной полимеризации применяли персульфат калия, а для остальных сред и полимеризации в массе — ДАК. Концентрация мономеров в бензole, ДМФ и в растворе роданистого натрия составляла 5 моль/л, в воде — 1,4 моль/л, температура сополимеризации 60°.

В случае гетерогенной полимеризации выпавший осадок отфильтровывали, кипятили с водой, снова отфильтровывали и несколько раз промывали горячей водой. При гомогенной полимеризации сополимер осаждали холодной водой и отфильтровывали, затем кипятили с водой, отфильтровывали и несколько раз промывали горячей водой.

Состав сополимера определяли по азоту полумикрометодом Кельдаля, а также методом меченых атомов.

Сополимеризация АН с АДК. Относительные активности определяли при сополимеризации в среде бензола, ДМФ и в массе (табл. 1).

Расчет r_1 и r_2 производили графическим способом по методу Файнмана и Ресса [6]. Так как многие значения для r_2 имели небольшую отрицательную величину (порядка -0,1), то было решено принять $r_2 = 0$, так как отрицательное значение константы сополимеризации не имеет физического смысла.

Как видно из табл. 1, активность сополимеризуемых мономеров не зависит от полярности среды, в которой проводится полимеризация, и на константы сополимеризации также не влияют условия протекания реакции (гомогенные или гетерогенные). Для рассмотренных сред относительные активности АН и АДК в пределах ошибки эксперимента имеют одинаковую величину.

Величины констант показывают, что полимерный радикал, оканчивающийся звеном АН, взаимодействует со своим мономером гораздо быстрее, чем с АДК. Радикал, оканчивающийся звеном АДК, практически взаимодействует только с АН. Это указывает на то, что АДК не образует гомополимеров в данных условиях.

Сополимеризация АН с ДК. Относительные активности определяли при сополимеризации в среде концентрированного водного раствора роданистого натрия и в воде. Расчет r_1 и r_2 , как и в предыдущем случае, производили по дифференциальному уравнению состава сополимера, приняв $r_2 = 0$. Результаты расчета сведены в табл. 2.

Из приведенных результатов можно видеть, что константа сополимеризации АН с ДК в гомогенной среде (в водном растворе роданистого натрия) такая же, как и константы сополимеризации АН с АДК в ДМФ,

Таблица 1

Относительные активности АН и АДК при их сополимеризации в различных средах

Среда	Мольное соотношение АН : АДК		Выход, %	r_1	r_1 среднее: определение методом меченых атомов
	в мономерной смеси	в сополимере: определение мето- дом меченых атомов			
		определение по азоту			
Бензол	95 : 5	98,53 : 1,47	1,84	3,47	
		98,34 : 1,66	2,11	3,06	
	90 : 10	96,77 : 3,23	1,56	3,22	
		96,90 : 3,10	1,94	3,36	
	80 : 20	94,54 : 5,46	3,79	4,08	
		93,17 : 6,83	2,33	3,16	
	60 : 40	84,75 : 15,25	3,17	3,04	$3,51 \pm 0,35$
		84,55 : 15,45	2,58	2,98	$3,33 \pm 0,37$
	50 : 50	81,65 : 18,35	3,82	3,45	
		82,33 : 17,67	2,17	3,66	
	30 : 70	72,45 : 27,55	1,35	3,80	
		72,83 : 27,17	2,71	3,93	
ДМФ	95 : 5	98,76 : 1,24	2,30	4,13	
		98,29 : 1,71	3,01	2,98	
	90 : 10	97,20 : 2,80	1,14	3,75	
		97,15 : 2,75	2,87	3,67	
	80 : 20	93,75 : 6,25	2,06	3,50	$3,63 \pm 0,31$
		94,59 : 5,41	1,39	4,12	$3,65 \pm 0,36$
	60 : 40	86,29 : 13,71	2,28	3,53	
		86,03 : 13,97	3,86	3,44	
	50 : 50	82,61 : 17,39	3,16	3,75	
		82,55 : 17,45	0,81	3,73	
	40 : 60	75,49 : 24,51	2,63	3,12	
		78,35 : 21,65	1,70	3,93	
В массе	97,5 : 2,5	99,18 : 0,82	1,06	3,06	
		99,23 : 0,77	1,18	3,28	
	95 : 5	98,26 : 1,74	2,82	2,92	
		98,67 : 1,33	3,16	3,85	
	90 : 10	97,21 : 2,79	3,66	3,76	$3,41 \pm 0,41$
		96,90 : 3,10	2,95	3,36	$3,63 \pm 0,35$
	85 : 15	95,95 : 4,05	3,58	4,01	
		95,15 : 4,85	2,17	3,46	
	80 : 20	93,39 : 6,61	2,26	3,28	
		94,69 : 5,31	1,23	4,21	

Таблица 2

Относительные активности АН и ДК при их сополимеризации в различных средах

Среда	Мольное соотношение АН : ДК		Выход, %	r_1	r_1 среднее: определение методом меченых атомов
	в мономерной смеси	в сополимере: определение мета- дом меченых атомов			
		определение по азоту			
Вода	95 : 5	96,91 : 3,09	1,88	1,60	
		97,58 : 2,42	3,01	2,07	
		94,53 : 5,47	1,32	1,81	
		95,15 : 4,85	1,12	2,07	
	85 : 15	92,34 : 7,66	2,78	1,95	$2,02 \pm 0,38$
		89,06 : 10,94	0,93	1,26	
	80 : 20	91,44 : 8,56	1,31	2,42	
		89,18 : 10,82	2,02	1,81	
	75 : 25	88,91 : 11,09	2,76	2,34	
		88,76 : 11,24	1,16	2,30	
	95 : 5	98,55 : 1,45	1,86	3,53	
		98,50 : 1,50	2,16	3,41	
	90 : 10	97,52 : 2,48	1,18	4,26	
		97,20 : 2,80	3,61	3,75	
	80 : 20	94,29 : 5,71	3,01	3,88	$3,81 \pm 0,31$
		93,17 : 6,83	0,85	3,16	
Водный раство- р родани- стого натрия	60 : 40	87,48 : 12,52	2,34	3,99	
		87,71 : 12,29	1,17	4,20	
	30 : 70	71,04 : 28,96	2,67	3,39	
		72,45 : 27,55	1,73	3,80	

бензоле и в массе. Однако константа сополимеризации АН с ДК в гетерогенной среде (в воде) имеет более низкое значение, что соответствует более быстрому вхождению ДК в макромолекулярную цепь при гетерогенной сополимеризации в воде. Это, по-видимому, объясняется высоким поверхностным натяжением воды и практически полной несмачиваемостью полимера водой. В этих условиях ДК, как соединение существенно дифильного характера, имеющее как гидрофильную, так и гидрофобную части, способно сорбироваться из водного раствора поверхностью растущих полимерных частиц, что создает в зоне реакции повышенную концентрацию молекул этого мономера. При сополимеризации в бензоле и в массе, хотя образующийся сополимер и не растворим в реакционной среде и реакция протекает гетерофазно, поверхностное натяжение этих сред достаточно низко и образующийся сополимер хорошо смачивается ими, вследствие чего отсутствует сколько-нибудь существенная сорбция АДК полимером. В этом случае константы сополимеризации получаются практически такими же, как и при гомогенной сополимеризации с АДК в ДМФ или с ДК в концентрированном водном растворе роданистого натрия.

В отличие от малеинового ангидрида и малеиновой кислоты, которые существенно отличаются по относительным активностям при сополимеризации с АН ($r_1 = 6$ для ангидрида и $r_2 = 23$ для кислоты [4, 7]), изучен-

ные нами АДК и ДК сополимеризуются с АН гораздо лучше и практически не отличаются друг от друга по константам сополимеризации. Такое поведение объясняется тем, что в ДК и АДК как кислотные, так и ангидридричная группы расположены на значительном расстоянии от участвующей в сополимеризации двойной связи и поэтому они практически не влияют на ее реакционноспособность.

Авторы выражают глубокую благодарность В. Н. Соколову за представление меченого препарата, помочь в проведении радиометрических измерений и обсуждение полученных результатов.

Выводы

1. Исследована сополимеризация акрилонитрила с бицикло-[2,2,1]-гептен-5-дикарбоновой-2,3 кислотой и ее ангидридом в гомогенной (в диметилформамиде и концентрированном водном растворе роданистого натрия) и гетерогенной (в бензоле, воде и в массе) средах.

2. Определены относительные активности исследуемых мономеров при сополимеризации в указанных средах.

3. Показано, что константы сополимеризации (в пределах ошибки опыта) не зависят от того в гомогенной или гетерогенной среде идет полимеризация. Исключение составляет только сополимеризация в воде, что объясняется избирательной сорбцией при гетерогенной сополимеризации в среде с высоким поверхностным напряжением.

Ленинградский институт
текстильной и легкой промышленности

Поступила в редакцию
21 VIII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Iwakura, N. Nakabayashi, M. H. Lee, Makromolek Chem., 78, 157, 1964.
2. J. M. Judge, C. C. Price, J. Polymer Sci., 41, 435, 1959.
3. O. Diels, K. Alder, Liebig's Ann. Chem., 460, 111, 1928.
4. F. Mayo, F. Lewis, C. Walling, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1529, 1948.
5. Л. С. Бреслер, Е. Н. Кропачева, И. Я. Поддубный, В. Н. Соколов, Докл. АН СССР, 159, 365, 1964.
6. M. Fieneman, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
7. H. Hermann, I. Ulbricht, Faserforsch und Textiltechn., 16, 387, 1965.

УДК 678.55 + 678.664 : 678.01 : 53

О СВЯЗИ МЕЖДУ СПОСОБНОСТЬЮ К КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИЭФИРОВ И УРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

*Г. Е. Новикова, Б. Е. Мюллер, Н. М. Ершова,
А. И. Марей, Н. П. Апухтина*

В настоящей работе предпринята попытка установить взаимосвязь между способностью к кристаллизации олигомерных полиэфиров и уретановых эластомеров, полученных на их основе.

Знание такой связи предоставляет широкие возможности для синтеза полимеров с заданным комплексом свойств путем рационального выбора наиболее пригодных для данной цели исходных продуктов.

В качестве объектов исследования были взяты сополимеры тетрагидрофурана и оксиiproилена с постоянным содержанием последней с мол. весом ~ 1700 , а также пространственно спицые полиуретаны, полученные в результате взаимодействия этих сополимеров с диизоцианатом в присутствии низкомолекулярных диола и триола.