

дикалов, которую измеряли через 4 мин. после вытяжки образцов, составляет $8 \cdot 10^{14}$ — $3 \cdot 10^{16}$ г⁻¹. Объектами исследования являлись промышленные волокна.

2. При обычных условиях в капроне спектр ЭПР исчезает через 10—15 мин. после вытяжки, в поливинилхлориде — через 40—60 мин., в остальных полимерах получаются стабильные радикалы. Стабилизированные капроновые волокна дают устойчивые во времени спектры, отличающиеся от спектра нестабилизированного волокна, которые принадлежат, очевидно, радикалам ингибиторов.

3. Для некоторых полимеров образование свободных макрорадикалов зарегистрировано также после формования струи и фильерной вытяжки волокон.

4. Кроме узких линий ЭПР свободных радикалов, в вытянутых и исходных волокнах регистрируются очень широкие линии (ферромагнитный эффект). Проверено влияние различных факторов на эти линии.

5. На основании полученных данных сделано заключение, что ориентационная вытяжка может вызывать заметные химические изменения в полимерах.

6. Наряду с известными методами вытяжка может применяться как способ получения ориентированных свободных макрорадикалов.

Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
3 I 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Jäckel, *Kolloid-Z.*, **137**, 130, 1954.
2. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, т. 4, изд-во «Химия», 1965, стр. 608, 625.
3. Новейшие методы исследования полимеров, под редакцией Б. Ки, изд-во «Мир», 1966, стр. 286, 341.
4. R. Matthes, I. Schlag, E. Schwartz, *Angew. Chemie*, **77**, 323, 1965.
5. А. И. Бродский, А. С. Фоменко и др., Докл. АН СССР, **156**, 1147, 1964.
6. С. Н. Журков, А. Я. Савостин, Э. Е. Томашевский, Докл. АН СССР, **159**, 303, 1964.
7. Г. А. Кузнецов, В. Д. Герасимов, Л. Н. Фоменко, А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., **7**, 1592, 1965.
8. З. С. Егорова, Ю. М. Малинский, В. Л. Карпов, А. Э. Калмансон, Л. А. Блюменфельд, Высокомолек. соед., **2**, 891, 1960.
9. П. Ю. Бутягин, Высокомолек. соед., **A9**, 136, 1967.
10. Л. А. Блюменфельд, А. Э. Калмансон, Шэн Пэй-гэнь, Докл. АН СССР, **124**, 1147, 1959; Л. А. Блюменфельд, А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. Э. Калмансон, Высокомолек. соед., **1**, 1647, 1959; А. А. Дулов, Успехи химии, **35**, 1853, 1966.
11. А. И. Ривкинд, Л. И. Медведев, Докл. АН СССР, **172**, 137, 1967.
12. В. А. Лишиневский, Докл. АН СССР, **182**, 596, 1968.

УДК 66.095.26

ИНИЦИИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛДИФЕНИЛТИТАНА И ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛДИМЕТИЛТИТАНА В РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ

А. В. Рябов, В. Н. Латяева, З. А. Тихонова,
Ю. А. Иванова, А. И. Односевцев

В настоящее время к многочисленным вариантам комплексных катализаторов полимеризации типа Циглера — Натта все чаще примыкают системы, состоящие из индивидуальных титан- или ванадийорганических соединений с различными добавками. Применение индивидуальных соединений титана часто позволяет улучшить физико-химические свойства по-

лученных полимеров по сравнению с полимерами, полученными при применении катализаторов Циглера. В ряде случаев полимеры имеют больший молекулярный вес, меньшую степень ненасыщенности, большую линейность молекул и т. д. [1].

Природа добавки сильно меняет характер полимеризации. Так, например, гетерогенный катализатор, состоящий из дициклопентадиенилдиметилтитана с добавками треххлористого титана, дает кристаллический полипропилен [2].

В присутствии четыреххлористого углерода дициклопентадиенилдиметилтитан вызывает полимеризацию хлористого винила по свободнорадикальному механизму [3]. Индивидуальное титаноорганическое соединение не вызывало полимеризации хлористого винила при температурах не выше комнатной.

Поскольку известно, что дициклопентадиенильные соединения четырехвалентного титана легко отщепляют свободные радикалы при термическом разложении [4], казалось весьма вероятным использовать их термо-распад для инициирования полимеризации винильных мономеров. С этой целью нами были использованы циклопентадиенильные соединения титана (C_5H_5)₂TiR₂, где R — метил и фенил. В качестве мономеров применяли метилметакрилат (ММА), стирол (СТ), метакриловую кислоту (МАК), акрилонитрил (АН).

Экспериментальная часть

Используемые мономеры и четыреххлористый углерод имели температуру кипения и n_D^{20} , близкие к табличным. Синтезированные дициклопентадиенилдифенилтитан (ДЦФТ) [5] и дициклопентадиенилдиметилтитан (ДЦМТ) [6] имели температуры плавления и элементарные составы, соответствующие литературным данным.

Полимеризацию MMA и СТ, очищенных и освобожденных от воздуха, проводили в ампулах-дилатометрах в вакууме. Все опыты с инициатором ДЦМТ проводили при красном свете; только в этом случае удалось получить хорошо воспроизводимые результаты.

Кратковременное облучение системы ДЦМТ — мономер ультрафиолетовым светом приводило к быстрому инициированию полимеризации при 0°. Для экспериментов с ДЦФТ воспроизводимость в серии параллельных опытов была вполне удовлетворительна без исключения света. Молекулярный вес поли-MMA определяли вискозиметрическим методом при применении вискозиметра Убеллоде. Дозировку CCl_4 проводили весовым методом.

Результаты и их обсуждение

Как было отмечено ранее, индивидуальные дициклопентадиенильные соединения титана (C_5H_5)₂TiR₂ не вызывали полимеризацию хлористого винила [3], этилена и пропилена [2]. Проведенные нами опыты по полимеризации MMA, СТ, МАК и АН в присутствии 0,2—0,3 вес. % ДЦФТ и ДЦМТ показали, что при сравнительно низких температурах (30—35°) полимеризация проходит со значительной скоростью.

Как и следовало ожидать, ДЦМТ оказался более эффективным инициатором полимеризации MMA и СТ, нежели ДЦФТ (рис. 1).

На основании ранее изученных продуктов термического разложения ДЦФТ и ДЦМТ [4] можно было предположить, что свободные фенильные или метильные радикалы будут вызывать полимеризацию винильных мономеров. С целью установления механизма инициирования была проверена зависимость скорости полимеризации MMA от концентрации инициатора. Наклон прямой логарифмической зависимости скорости полимеризации MMA от концентрации ДЦФТ и ДЦМТ отвечает показателю степени 0,53 — для ДЦФТ и 0,48 — для ДЦМТ. Это согласуется с законом пропорциональности скорости полимеризации корню квадратному из концентрации инициатора, характерного для радикальной полимеризации.

Свободнорадикальный механизм процесса подтверждается также составом сополимера, полученного полимеризацией эквимолярной смеси СТ

и АН. Сополимер, полученный в присутствии ДЦФТ и ДЦМТ, содержал 46,0–46,5 АН. При использовании перекиси бензоила в аналогичных условиях полимер состоял на 48,0% из АН.

На основании кривых зависимости глубины превращения ММА от времени при 35, 40, 45, 55 и 60° и концентрации ДЦФТ 0,2 вес.%, представленных на рис. 2, рассчитана кажущаяся энергия активации (E_a), равная 20,6 ккал/моль и близкая к известному значению (E_a) для свободнорадикальной полимеризации в присутствии перекиси бензоила (19,5 ккал/моль).

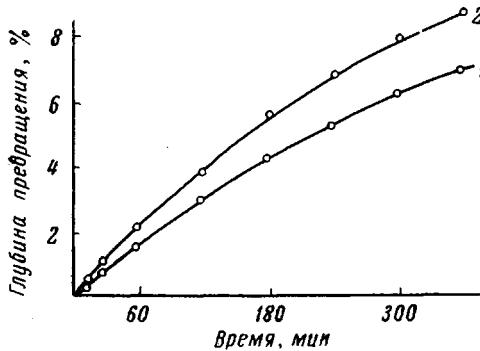


Рис. 1. Зависимость глубины превращения MMA от времени при полимеризации в присутствии титанорганических соединений (конц. 0,3 вес.%) при 45°:

1 — дицикlopентадиенилдифенилтитан;
2 — дицикlopентадиенилдиметилтитан

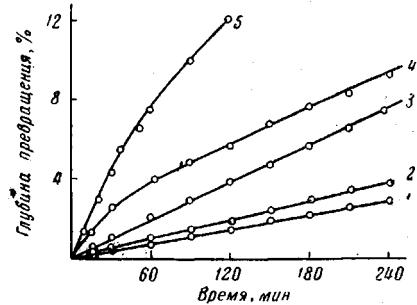


Рис. 2. Зависимость глубины превращения MMA от времени при различных температурах; конц. ДЦФТ 0,2 вес.%;

1 — 35, 2 — 40, 3 — 45, 4 — 55, 5 — 60°

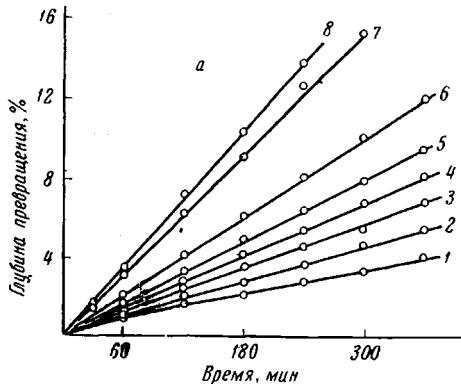
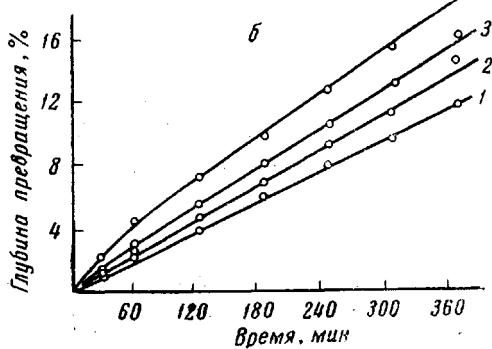


Рис. 3. Зависимость глубины превращения MMA от времени при различном содержании СCl₄:

а — 35°, конц. ДЦФТ 0,3 вес.%: 1 — 0; 2 — 0,050; 3 — 0,125; 4 — 0,250; 5 — 0,5; 6 — 1,0; 7 — 5,0; 8 — 10,0; б — 45°, конц. ДЦМТ 0,3 вес.%: 1 — 0,035; 2 — 0,670; 3 — 0,105; 4 — 0,140



Введение в систему полигалоидметанов сильно ускоряло полимеризацию при 30° под действием ДЦФТ и ДЦМТ. Кривые на рис. 3, а показывают зависимость глубины превращения MMA от времени при различных концентрациях СCl₄ при применении ДЦФТ в качестве инициатора; аналогичная картина получена для ДЦМТ (рис. 3, б). Молекулярный вес при этом уменьшается от $2,9 \cdot 10^6$ до $2,0 \cdot 10^6$.

Специальными опытами установлено, что полимер не содержал титана как в случае инициирования индивидуальным дифенильным производным (ДЦФТ), так и системой ДЦФТ—CCl₄.

Состав сополимера, полученного при полимеризации эквимолярной смеси СТ и АН под действием исследуемых титанорганических соединений в присутствии CCl_4 , почти не менялся. Содержание АН в случае применения ДЦФТ составило 48,0 %. Это подтверждает свободнорадикальный механизм полимеризации системой ДЦФТ— CCl_4 и находится в соответствии с литературными данными. Изученные ранее реакции дицикlopентадиенильных соединений титана с галоидпроизводными показали, что взаимодействие компонентов происходит по свободнорадикальному механизму [4, 7].

Отмечен интересный факт ускорения полимеризации ММА под действием титанорганических соединений при облучении УФ-светом и в присутствии кислорода. Так, например, ДЦМТ инициирует полимеризацию ММА после краткого облучения УФ-светом при 0°; скорость конверсии при этом оказалась выше скорости, отвечающей 45° без облучения.

Добавки кислорода в систему от 10 до 100 мк остаточного давления при концентрации ДЦФТ 0,3 вес. % и 35° увеличивали скорость полимеризации ММА в 2—4 раза.

В настоящее время исследования в этом направлении продолжаются. Изучается влияние кислорода на величину и характер индукционного периода полимеризации.

Выводы

1. Установлен свободнорадикальный механизм полимеризации винильных мономеров дицикlopентадиенильными соединениями титана — $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiR}_2$, где R — метил, фенил.

Показано, что при замене фенильного радикала на метильный инициирующая способность соединения при полимеризации стирола и метилметакрилата увеличивается.

2. Введение в систему четыреххлористого углерода (0,05—10,0 вес. % от мономера) ускоряет полимеризацию и понижает молекулярный вес полимера; свободнорадикальный механизм полимеризации при этом не меняется.

Научно-исследовательский
институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
3 I 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Hargwood, Industr. Applications of the organomet. Compounds; Industr. Chemist, 35, 36, 1960.
2. K. Azuma, K. Shikata, K. Jokogawa, S. Nakao, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 68, 7, 1245, 1965.
3. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, В. Н. Латяева, Ю. А. Санталов. Докл. АН СССР, 163, 906, 1965.
4. Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, Л. И. Вышинская, Ж. общ. химии, 31, 2667, 1961.
5. L. Summers, R. H. Uioth, A. Holmes, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3604, 1955.
6. C. Beeman, H. Bestian, Angew. Chemie, 71, 618, 1959.
7. Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, Л. И. Вышинская, Докл. АН СССР, 159, 383, 1964.