

Выводы

1. Изучено хлорирование, бромирование и иодирование полиоксифениленов. Степень замещения при галогенировании полимеров значительно меньше, чем в случае фенолов в аналогичных условиях.
2. Введение галогена в полимерную цепь повышает растворимость и уменьшает термическую стабильность исходных полиоксифениленов.
3. Введение галогена приводит к появлению у полихлороксифениленов кислотных свойств. Эти полимеры можно рассматривать как термостойкие катиониты с парамагнитными свойствами; однако ионообменная емкость их невелика.

Московский институт нефтехимической
и газовой промышленности
им. И. М. Губкина

Поступила в редакцию
9 I 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Goldfinger, J. Polymer Sci., 4, 93, 1949.
2. P. Kovacic, A. Kuriakis, J. Amer. Chem. Soc., 85, 453, 1963.
3. Я. М. Паушкин, О. Ю. Омаров, С. А. Низова, В. М. Трюпина, Л. С. Поляк, Доклад на Международном симпозиуме по макромолекулярной химии, Токио, 1966.
4. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, Высокомолек. соед., 2, 689, 1960.
5. Я. М. Паушкин, О. Ю. Омаров, Высокомолек. соед., A9, 1293, 1967.
6. Я. М. Паушкин, О. Ю. Омаров, Международный симпозиум по микромолекулярной химии, Прага, 1965 г.

УДК 66.095.26:678(746+76)-13

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФТОРЗАМЕЩЕННЫХ СТИРОЛОВ СО СТИРОЛОМ И ДИЕНАМИ

*В. В. Анисимова, С. А. Аничкина, В. А. Бархаш,
А. Ф. Докукина, Ф. А. Осадчий, З. А. Смирнова,
М. М. Котон*

Данная работа является продолжением проводимых ранее исследований [1, 2] и посвящена изучению реакционной способности фторзамещенных стиролов при сополимеризации. Исследованы следующие пары мономеров: I — пентафторстирол (M_1) — стирол (M_2); II — пентафторстирол (M_1) — бутадиен (M_2); III — пентафторстирол (M_1) — изопрен (M_2); IV — α -метилпентафторстирол (M_1) — стирол (M_2); V — α -метилпентафторстирол (M_1) — бутадиен (M_2); VI — α,β,β -трифторстирол (M_1) — бутадиен (M_2); VII — α,β,β -трифторстирол (M_1) — изопрен (M_2).

Экспериментальная часть

Свойства мономеров представлены в табл. 1. Сополимеризацию проводили в массе при 60°, в качестве инициатора использовали динитрил азоизомасляной кислоты (0,5% от веса сомономеров) [1]. Состав сополимеров определялся по содержанию фтора.

Для систем I, II, IV, V, VI и VII рассчитаны константы сополимеризации r_1 и r_2 по интегральному уравнению состава сополимеров Майя и Льюиса [3] графическим путем и аналитическим методом Штрайхмана [4] (табл. 2); для фторсодержащих мономеров систем I, II и VI рассчитаны факторы активности Q и e решением эмпирических уравнений Алфрея и Прайса [3] (табл. 3); для полученных сополимеров определены значения предельных чисел вязкости (табл. 4).

Таблица 1
Свойства мономеров

Мономер	Т. кип., °С·мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Молекулярная рефракция, см ⁴	
				найдено	вычислено
Пентафторстирол	41/8	1,4490	1,4179 (21)	36,38	36,73
α -Метилпентафторстирол	75/50	1,4305	—	—	—
α,β,β -Трифторстирол	68/68	1,4797	1,2460	35,81	37,20
Стирол	70/60	1,5449	0,9040	36,35	36,32
Бутадиен-1,3	—4,5/760	—	—	—	—
Изопрен	34/760	1,4194	0,6806	25,31	24,33

Таблица 2

Константы сополимеризации

Система	Аналитический метод		Графический метод		$r_1 \cdot r_2$
	r_1	r_2	r_1	r_2	
I	$0,62 \pm 0,02$	$1,53 \pm 0,02$	$0,62 \pm 0,05$	$1,53 \pm 0,03$	0,94
II	$\sim 0,5$	$1,010 \pm 0,002$	$\sim 0,5$	$1,01 \pm 0,01$	0,5
IV	$0,43 \pm 0,02$	$8,5 \pm 0,2$	$0,41 \pm 0,06$	$8,4 \pm 0,2$	3,68
V	$0,13 \pm 0,02$	$9,9 \pm 0,2$	$0,1 \pm 0,1$	$10,0 \pm 0,7$	1,28
VI	$0,37 \pm 0,02$	$1,63 \pm 0,02$	$0,26 \pm 0,05$	$1,62 \pm 0,05$	0,44
VII	$1,017 \pm 0,001$	$0,13 \pm 0,03$	1,018	$\sim 0,1$	0,13

Таблица 3

Факторы активности Q и e

Мономер	При сополимеризации со стиролом		При сополимеризации с бутадиеном	
	Q	e	Q	e
Пентафторстирол	0,7	-0,8	0,9	-1,2
α,β,β -Трифторстирол	0,6 [1]	0,2 [1]	0,5	-0,1

Таблица 4

Значения ПЧВ сополимеров

Система	Содержание фторпроизводного в сополимере, мол. %	ПЧВ, дЛ/г (бензол, 25°)	Система	Содержание фторпроизводного в сополимере, мол. %	ПЧВ, дЛ/г (бензол, 25°)
I	29,43	0,70	IV	4,26	0,33
I	38,08	0,65	IV	8,21	0,29
I	41,30	0,39	VI	62,68	0,70
II	31,56	0,84	VI	80,32	0,27
II	75,30	0,45			

Обсуждение результатов

Исследования показали, что в системах I, II, IV, V, VI, VII проходит реакция сополимеризации; не наблюдается сополимеризации в системе III. Во всех опытах для этой системы продукты реакции содержали, в основном, полипентафторстирол. Сополимеры систем I, II, IV, V и VI обогащены компонентом, не содержащим фтора. Обратное обнаружено для сополимеров в системе VII. Продолжительность реакции сополимеризации существенно зависит от активности обоих сомономеров: так, для достижения

ния конверсии около 5% в системах V и VII реакция продолжалась более 200 час., а в системе I выход сополимера достигал 18% после нагревания в течение 1—1,5 час.

Найденные значения констант сополимеризации r_1 и r_2 показывают, что ни в одной из систем не образуется сополимера азеотропного состава. В системах I, II, IV, V, VI молекулы фторсодержащих мономеров активнее присоединяются к радикалам стирола и бутадиена ($r_1 < I$; $r_2 > I$). В системе VII α,β,β -трифторстирол присоединяется активнее к своему собственному радикалу, нежели к радикалу изопрена ($r_1 > I$; $r_2 < I$). Относительная активность стирола в системе IV ($r_2 = 8,52$) больше, чем в I ($r_2 = 1,53$). Относительная активность бутадиена в системе ($r_2 = 9,9$) существенно больше, чем в VI ($r_2 = 0,13$) и в II ($r_2 = 1,01$).

В системе VII сополимеры состоят из полимерных цепей с чередующимися мономерными звеньями ($r_1 \cdot r_2 = 0,13$). Низкая склонность к чередованию мономеров наблюдается в сополимерах систем I ($r_1 \cdot r_2 = 0,94$); IV ($r_1 \cdot r_2 = 3,68$) и V ($r_1 \cdot r_2 = 1,28$). При исследовании сополимеризации систем IV и V обнаружено, что $r_1 \cdot r_2 > 1$. Подобное явление наблюдалось ранее [5] при сополимеризации бутадиена и изопрена со стиролом, дихлорстиролом и метилметакрилатом и др. Авторы цитированной работы связывают это с синергическими эффектами в переходном состоянии.

Для пентафторстирола и α,β,β -трифторстирола рассчитаны значения факторов активности Q и e . Как видно из табл. 3, найденные значения Q и e для α,β,β -трифторстирола хорошо согласуются с полученными ранее [1]; также в соответствии с литературными данными находятся величины Q и e пентафторстирола, рассчитанные по r_1 и r_2 при сополимеризации со стиролом и бутадиеном.

Сравнивая значения констант сополимеризации r_1 и r_2 (см. табл. 2) и факторов активности Q и e (табл. 3), можно проследить влияние химической природы мономеров на их реакционную способность. Из изученных наиболее активным мономером при сополимеризации со стиролом (I) и бутадиеном (II) является пентафторстирол, содержащий заместители только в бензольном кольце. Однако он менее активен, чем 2,5-дифторстирол [1] и незамещенный стирол. Последнее следует связывать с пространственными препятствиями, возникающими вследствие наличия пяти атомов фтора в молекуле; в силу симметрии полярность молекулы не изменяется. Как и следовало ожидать [1], введение заместителя в vinylную группу уменьшает активность мономера при сополимеризации — α -метилпентафторстирол значительно труднее сополимеризуется и со стиролом (IV) и с бутадиеном (V). Это, по-видимому, также можно объяснить стерическими препятствиями, связанными с наличием большого заместителя (метильная группа) у α -углеродного атома. α,β,β -Трифторстирол при сополимеризации с бутадиеном (VI) менее активен, чем при сополимеризации со стиролом [1], однако он более реакционноспособен при сополимеризации с изопреном (VII).

Судя по величинам предельных чисел вязкости (ПЧВ), все синтезированные нами сополимеры высокомолекулярны (см. табл. 4). Значения ПЧВ изменяются от 0,3 до 0,9 дЛ/г в зависимости от природы сомономеров и их количества в сополимере. Наиболее высокомолекулярными являются сополимеры систем I и II.

Авторы выражают благодарность К. А. Кочешкову за предоставление для исследования α,β,β -трифторстирола.

Выводы

1. Впервые изучена сополимеризация пентафторстирола и α -метилпентатиофторстирола со стиролом и бутадиеном, α,β,β -трифторстирола с бутадиеном и изопреном; определены константы сополимеризации r_1 и r_2 , рассчитаны факторы активности Q и e .

2. Показано, что во всех системах образуются высокомолекулярные сополимеры; наибольшими значениями предельного числа вязкости обладают сополимеры пентафторстирола со стиролом и бутадиеном.

Ленинградский политехнический институт
им. М. И. Калинина
Институт органической химии СО
АН СССР

Поступила в редакцию
10.1.1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Егорова, А. Ф. Докукина, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 40.
2. М. М. Котон, К. А. Кочешков, А. Ф. Докукина, Е. И. Егорова, З. А. Смирнова, Т. В. Талалаева, Н. С. Гаштольд, Высокомолек. соед., Б9, 240, 1967.
3. Т. Алфрей, Д. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
4. Г. А. Штрайхман, Диссертация, 1950.
5. K. F. O'Driscoll, T. Higashimura, S. Okamura, Makromolek. Chem., 85, 178, 1965.

УДК 66.095.26:678.744

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ИНИЦИРОВАННАЯ α,α' -ДИОКСИПЕРЕКИСЯМИ АЛКИЛОВ

А. И. Шрейберт, В. П. Прокопьев, А. Ш. Агашев

Известно [1], что α,α' -диоксиперекиси алкилов являются высокоэффективными инициаторами сульфохлорирования углеводородов. Представляет интерес изучить их инициирующую активность в процессе полимеризации винильных мономеров.

Настоящее сообщение посвящено изучению инициирующей активности α,α' -диоксиперекисей с помощью импульсного метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Перекиси получены окислением альдегидов перекисью водорода [2]. Очистка метилметакрилата (ММА) и условия проведения полимеризации описаны в [3]. Степень конверсии в процессе полимеризации, как и раньше [3, 4], определяли методом ЯМР.

Полученные кинетические кривые при инициировании α,α' -диоксиперекисями показаны на рис. 1, а. Наличие гель-эффекта во всех случаях проявляется слабо. При построении графика зависимости логарифма скорости полимеризации от логарифма концентрации инициатора (см. таблицу и рис. 1, б) наблюдается линейная зависимость, что позволяет использовать известное уравнение для скорости полимеризации [5]:

$$v = \frac{k_p}{k_o^{1/2}} k_i^{1/2} [I]^{1/2} [M],$$

где k_p , k_o — константы скорости роста и обрыва цепи, k_i — константа инициирования, $[I]$ и $[M]$ концентрации инициатора и мономера. Величина отношения $k_p / k_o^{1/2}$ определена из температурной зависимости [5]:

$$k_p / k_o^{1/2} = 85 e^{-4500/RT}$$