

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]:

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

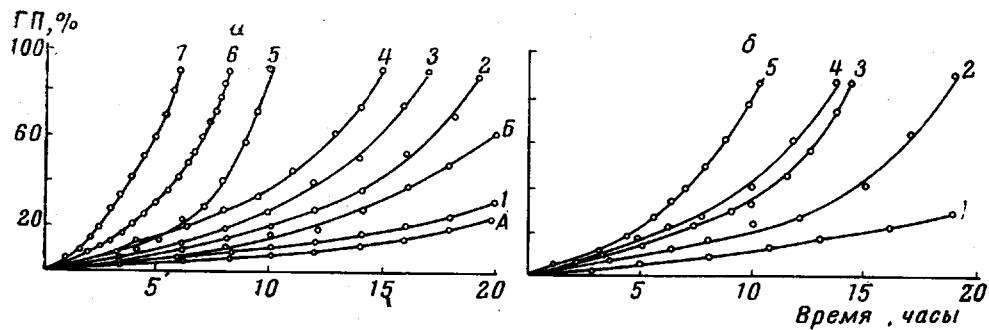


Рис. 1. а — Полимеризация ММА в присутствии α,α' -диоксиперекиси: 1 — *n*-пропаналия, 2 — бутаналя, 3 — энанталя, 4 — бромаля, 5 — хлораля, 6 — бензальдегида, 7 — дихлорпропаналя; температура 60°, концентрация инициатора $2,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л; А — α -оксиметил-трет.бутилперекись; Б — метил-трет.бутилперекись; условия те же; б — полимеризация ММА в присутствии α,α' -диоксиперекиси *n*-бутаналя: 1, 2, 4 — соответственно концентрации перекиси $2,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л и 50, 60 и 70°; 3, 5 при 60° и концентрации $5,6 \cdot 10^{-2}$ и $11,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л соответственно, ГП — глубина полимеризации

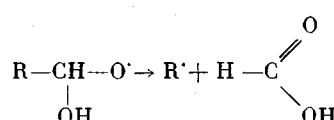
Для выбранных температур (50, 60, 70°) она соответственно равна 0,08; 0,1; $0,12 \text{ л}^{1/2} \cdot \text{моль}^{1/2} \cdot \text{сек}^{1/2}$. Концентрация инициатора в экспериментах составляла $2,8 \cdot 10^{-2}$; $5,6 \cdot 10^{-2}$ и $11,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Так как измерение содержания полимера проводили при комнатной температуре, то величина [M] была принята равной 9,30 моль/л.

Рассчитанные значения k_i при различных температурах, а также значения энергии активации реакции инициирования E_i и энергии активации полимеризации E приведены в таблице.

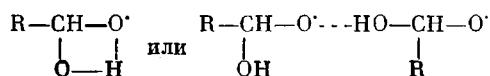
Константы инициирования и энергии активации полимеризации ММА в присутствии α,α' -диоксиперекисей алкилов

α,α' -Диоксиперекись	$v_{40} \cdot 10^6$, моль/л·сек	$v_{40} \cdot 10^6$, моль/л·сек при концентрации инициаторов $[I] \cdot 10^2$, моль/л·сек			$v_{40} \cdot 10^6$, моль/л·сек	$k_i \cdot 10^6$ сек $^{-1}$ при			E_i , ккал/моль	E , ккал/моль			
		2,8				50°							
		5,6	11,2			60°	70°						
<i>n</i> -пропаналя (I)	1,27	1,93	2,84	3,86	3,75	1,07	1,63	4,1	14,2	11,0			
<i>n</i> -бутаналя (II)	2,45	3,88	5,71	7,76	5,55	4,00	6,53	9,08	9,12	9,2			
энанталя (III)	1,95	3,88	5,42	7,76	7,85	2,43	6,36	18,0	18,2	13,8			
хлораля (IV)	2,57	5,42	7,76	1,08	10,30	4,38	12,40	30,3	19,3	13,9			
бромаля (V)	3,23	6,45	9,60	13,10	11,60	6,80	18,50	39,4	18,4	12,2			
дихлорпропаналя (VI)	4,14	13,80	20,70	28,30	46,30	11,40	87,20	63,5	40,6	24,8			
бензальдегида (VII)	2,60	7,80	11,60	15,60	17,90	4,51	26,0	94,5	31,2	19,3			

Характер радикала в α,α' -диоксиперекиси $\text{HO}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{R}}{\text{H}}}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{R}}{\text{H}}}-\text{OH}$, где $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ (I), C_3H_7 (II), C_4H_{15} (III), CCl_3 (IV), CBr_3 (V), CH_3CCl_2 (VI), C_6H_5 (VII), влияет на величину константы инициирования полимеризации MMA. Так, при $50^\circ k_i^{\text{I}} < k_i^{\text{III}} < k_i^{\text{II}} < k_i^{\text{IV}} < k_i^{\text{VII}} < k_i^{\text{VI}}$. Наблюдаемая закономерность может быть объяснена способностью образующихся из перекиси оксигеновых радикалов к дальнейшему разложению по β -связи [6]:



Оксигеновые радикалы менее реакционноспособны, чем алкильные радикалы, так как склонны к образованию внутри- или межмолекулярных водородных связей:



Для оксигеновых радикалов наличие больших по размерам алкильных групп в большинстве случаев, по-видимому, способствует разрыву β -связи. Этот процесс отчетливо проявляется при более высоких температурах. Например, при 70° $k_i^I < k_i^{II} < k_i^{III}$. Для трихлор- и трибромметильных заместителей разрыв β -связи особенно облегчается, так как радикалы CCl_3 и CBr_3 , образующиеся при термическом распаде, достаточно стабильны. Стабилизацию CCl_3 радикалов объясняют способностью атомов хлора удерживать на валентном уровне девять электронов [7]: $k_i^{III} < k_i^{IV} < k_i^{V}$. Аналогичными свойствами обладает CH_3CCl_2 радикал, который образуется при распаде α,α' -диоксиперекиси дихлорпропаналя.

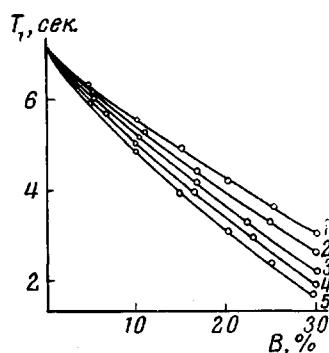


Рис. 2. Полимеризация MMA: 2, 3, 5 — в присутствии $2.8 \cdot 10^{-2}$ моль/л α,α' -диоксиперекиси хлораля при 50, 60 и 70°, соответственно; 1, 4 — в присутствии α,α' -диоксиперекиси *n*-бутиналя и дихлорпропаналя соответственно, при концентрации $2.8 \cdot 10^{-2}$ моль/л и при 60°. B — содержание полимера

В характере изменения времени спин-решеточной релаксации T_1 мономера, в зависимости от количества полимера в полимеризующейся системе, проявляются две особенности (рис. 2). Во-первых, уменьшение T_1 при инициированной полимеризации всегда происходит быстрее, чем при термической [8]. Во-вторых, с повышением температуры полимеризации и при инициировании более активной перекисью время спин-решеточной релаксации падает быстрее.

Первую особенность едва ли можно объяснить укорочением T_1 парамагнитными центрами свободных радикалов, образующихся при распаде перекисей и реакции инициирования.

Обычно концентрация этих радикалов мала. Кроме того, вязкость полимеризующейся системы сильно возрастает уже при наличии небольшого количества полимера. В таких условиях, когда возрастает вязкость среды, подвижность молекул мономера значительно ограничивается, и вклад парамагнитных центров в T_1 становится пренебрежимо малым. По-видимому, основным фактором, обусловливающим это различие, является разное молекулярновесовое распределение образующихся полимеров. Малая скорость термической полимеризации MMA приводит к образованию более длинных макромолекулярных цепей, чем при инициированной полимеризации. Поэтому в первом случае свернутые полимерные цепи ограничивают движение относительно меньшего количества молекул мономера. Тем самым подвижность мономерных молекул в случае термической полимеризации будет больше, что обуславливает большее значение T_1 .

Это предположение согласуется со второй особенностью зависимости времени спин-решеточной релаксации от содержания полимера. Повышение температуры полимеризации приводит к образованию более коротких полимерных цепей и увеличению числа макромолекул в единице объема, что ограничивает движение молекул в большей степени. Вследствие этого значения T_1 , измеренные при одинаковой температуре и концентрации полимера, уменьшаются с повышением температуры.

Аналогично можно объяснить влияние активности инициатора. Так, средние значения молекулярных весов полимеров, полученных при инициировании α,α' -диоксиперекисями *n*-бутанала и дихлорпропаналя равны $2,3 \cdot 10^6$ и $6,6 \cdot 10^5$ *. Соответственно во втором случае T_1 уменьшается быстрее. Указанный характер изменения T_1 позволяет предположить возможность использования времени спин-решеточной релаксации мономера для оценки среднего молекулярного веса.

Выводы

1. Изучена инициирующая активность α,α' -диоксиперекисей алкилов импульсным методом ЯМР.
2. Показано, что константы инициирования полимеризации определяются строением исходной перекиси.
3. Обнаружено, что время спин-решеточной релаксации мономера зависит от содержания полимера в системе и от скорости полимеризации.

Волгоградский политехнический институт
Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
29 I 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Хардин, А. И. Шрейберт, Э. В. Цыганков, Б. Я. Либман, П. В. Вершинин, Е. В. Варшавер, А. М. Курдюков, А. А. Попова, С. В. Голубков, Авт. свид. 18559, 1966; Бюлл. изобретений, 1966, № 19; Н. В. Мандрыкина, А. П. Хардин, А. И. Шрейберт, Материалы научной конференции Волгоградского политехнического института, в сб. Химия и химическая технология, т. 2, Волгоград, 1965.
2. А. И. Шрейберт, А. П. Хардин, Н. В. Елсаков, А. А. Попова, Е. М. Козлов, Ж. органич. химии, 4, 1190, 1968
3. А. И. Шрейберт, А. П. Хардин, П. Г. Тишков, В. П. Прокопьев, А. Д. Шестакова, Высокомолек. соед., Б9, 517, 1967.
4. В. П. Прокопьев, П. Г. Тишков, А. И. Шрейберт, А. П. Хардин, Высокомолек. соед., 8, 787, 1966.
5. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966.
6. Н. У. Быкадоров, Л. М. Кохан, Г. М. Кузнецова, С. Ю. Сизов, А. П. Хардин, А. И. Шрейберт, Научн. труды Волгоградского политехнического института, 1967, стр. 602.
7. R. D. Bartlett, D. M. Simons, J. Amer. Chem. Soc., 82, 1753, 1960.
8. J. Vopela, P. De Stefano, O. Rigamonti, J. Chem. Phys., 37, 1226, 1964.

УДК 678.664

ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ ИЗОМЕРНЫХ ТРИФОРМЕТИЛФЕНИЛЕНДИИЗОЦИАНАТОВ И БУТАНДИОЛА-1,4

Б. Ф. Маличенко, О. Н. Цыпина, А. Е. Нестеров

Фторсодержащие полиуретаны почти не исследованы. Опубликовано несколько патентов, в которых содержится описание способов получения двух видов фторсодержащих полиуретанов. Один вид, содержащий атомы фтора в главной полимерной цепи, был получен при реакции между фторированными алифатическими диолами и нефтормированными полизиоцианатами [1], а второй, содержащий атомы фтора в боковых цепях, синтезирован полимеризацией непредельных фторсодержащих уретанов [2] или при помощи модификации полимеров, имеющих свободные изоцианатные группы, фторированными одноатомными спиртами [3].

* Определение молекулярных весов выполнено А. И. Филимоновым, за что авторы приносят ему благодарность.