

Выводы

Установлено, что под действием электрических разрядов в присутствии кислорода в полистироле образуются гидроперекиси, очень нестабильные по своему характеру. Предложены возможные химические механизмы деструкции, сшивания и окрашивания полистирола под действием электрических разрядов в воздухе.

Институт физики
АН АзССР

Поступила в редакцию
1 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Койков, В. А. Парубок, А. Н. Цикин, Сб. Пробой диэлектриков и полупроводников, изд-во «Энергия», 1964, стр. 301.
2. М. А. Багиров, Е. Я. Волченков, В. П. Малин, Материалы конференции молодых ученых и аспирантов АН АзССР, серия физич., технич. и математич. наук, Баку, 1966, стр. 129.
3. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959.
4. О. Б. Запольский, Высокомолек. соед., 7, 615, 1965.
5. Н. И. Селиванов, Э. И. Кириллова, В. В. Максимова, Высокомолек. соед., 8, 1418, 1966.
6. Е. Е. Барони, Высокомолек. соед., 3, 960, 1961.
7. L. Szabelledy, Z. anorg. allg. Chem., 75, 165, 1928.
8. P. Alexander, D. Tom s, J. Polymer Sci., 22, 343, 1956.

УДК 66.095.26:678.746-13

ИЗУЧЕНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИЛЬБЕНА С АЦЕНАФТИЛЕНОМ И СТИРОЛОМ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

*В. Д. Безуглый, Т. А. Алексеева, А. И. Шепелева,
Л. И. Дмитриевская*

Стильбен и его производные применяются в качестве люминесцентных добавок при полимеризации стирола в производстве пластмассовых сцинтилляторов [1].

Представляло интерес выяснить возможность сополимеризации стильбена со стиролом и другими мономерами и оценить реакционную способность стильбена в реакции сополимеризации, так как известно, что он образует сополимеры [2—4], хотя сам и не полимеризуется [4] под влиянием радикальных инициаторов.

В настоящей работе с помощью полярографического метода изучена сополимеризация стильбена с аценафтиленом и стиролом, иницируемая динитрилом азоизомаэляной кислоты, и рассчитаны константы сополимеризации.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Аценафтилен, технический, многократно перекристаллизованный из этанола — желтое кристаллическое вещество с т. пл. 92°. Стильбен, *транс*-изомер, чистый — белое кристаллическое вещество с т. пл. 124°. Стирол промышленного выпуска, освобожденный от ингибитора и дважды перегнанный в вакууме, имел т. кип. 145,2°, d_{20}^{20} 0,906. Динитрил азоизомаэляной кислоты, дважды перекристаллизованный из этанола, т. пл. 102—103°.

Сополимеризацию проводили ампульным методом в толуоле (с аценафтиленом — система I) и в диметилформамиде (со стиролом — система II) при 70° в течение 8—14 час. в присутствии 1,75 вес. % динитрила азоизомаэляной кислоты.

По окончании сополимеризации реакционную массу растворяли в смеси диоксана (~20%) с этанолом (система I) или диметилформамида с этанолом (система II), отфильтровывали осадок полимера и в фильтрате определяли содержание каждого компонента. Диоксан и диметилформамид предварительно подвергали очистке [5, 6].

Аценафтилен и стильбен определяли полярографированием фильтрата реакционной массы на фоне 0,02 н. $(C_2H_5)_4NI$ в 90%-ном этаноле. Содержание мономеров находили по калибровочным графикам, рассчитанным по методу наименьших квадратов, с погрешностью $\pm 2,0\%$ [7].

Содержание стирола определяли ртутноацетатным методом [8, 9] в отсутствие катализатора. В данных условиях стильбен не взаимодействует с ацетатом ртути, а стирол взаимодействует количественно. Погрешность определения составляла $\pm 2,5\%$.

Результаты эксперимента

В таблице приведены данные, полученные при сополимеризации стильбена с аценафтиленом и стиролом.

Кривые состава сополимера (рисунок) соответствуют случаю, когда $r_1 > 1$, а $r_2 < 1$, т. е. реакционная способность мономеров M_1 (аценафтилена и стирола) по отношению к полимерным радикалам M_1 и M_2 выше, чем у мономера M_2 (стильбена). Мономер M_2 , независимо от его содержания в исходной смеси в обеих системах входит в состав сополимеров в меньшем количестве, чем мономер M_1 . Получить сополимеры, содержащие более 50% стильбена, нам не удалось. В обеих системах степень превращения уменьшается с увеличением содержания стильбена.

Из приведенного рисунка следует также, что данные системы не образуют азеотропного сополимера.

Расчет констант сополимеризации был произведен по интегральному уравнению состава сополимера. Подбор параметра p осуществлен графическим путем по методу Штрайхмана [10]. Константы сополимеризации и рассчитанные на их основе параметры Q и e Алфрея и Прайса для стильбена приведены ниже:

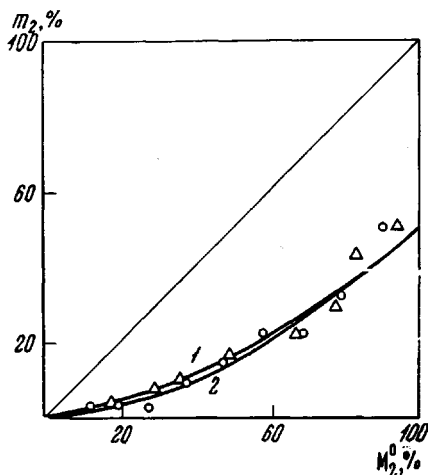
M_1	M_2	r_1	r_2	Q_2	e_2
Аценафтилен	Стильбен	$5,38 \pm 0,15$	$0,027 \pm 0,034$	0,061	0,59
Стирол	Стильбен	$5,17 \pm 0,30$	$0,033 \pm 0,070$	0,068	0,53

Необходимые для расчета значения Q и e в случае аценафтилена (0,26 п — 0,8 соответственно) взяты нами из работы [11].

Параметры Q и e для стильбена, полученные из двух систем, довольно близки, несмотря на погрешности в определении состава сополимера, характерные для систем с $r_2 \sim 0$.

Параметр e для стильбена имеет положительное значение в отличие от величины, приведенной в литературе (—0,40) [11] для сополимеризации стильбена с малеиновым ангидридом. Вероятно, направление поляризации молекулы стильбена зависит от атакующего реагента.

В соответствии с полученным нами значением e стильбен должен быть способен к радикальной гомополимеризации, так как известно, что мономеры с $1,7 > e > -1,0$ легко полимеризуются по радикальному механизму [12, 13]. Этот вывод подтверждается также довольно высокой активностью стильбена при взаимодействии с малым по объему метильным радикалом [14].



Кривые состава сополимеров:

- 1 — аценафтилена со стильбеном (M_2);
2 — стирола со стильбеном

Сополимеризация стильбена с аценафтиленом и стиролом *

M_1^0	M_2^0	M_1	M_2	$m_1, \%$	$m_2, \%$
Аценафтилен (M_1) — стильбен (M_2)					
0,062	0,938	0,036	0,912	50,0	50,0
0,167	0,833	0,117	0,796	57,5	42,5
0,226	0,774	0,160	0,747	71,0	29,0
0,333	0,667	0,238	0,641	78,5	21,5
0,512	0,488	0,341	0,454	83,4	16,6
0,637	0,363	0,426	0,340	90,2	9,8
0,708	0,292	0,466	0,271	92,1	7,9
0,825	0,175	0,518	0,161	95,7	4,3
Стирол (M_1) — стильбен (M_2)					
0,101	0,899	0,050	0,847	50,0	50,0
0,308	0,692	0,248	0,675	77,9	22,1
0,212	0,788	0,173	0,770	68,5	31,5
0,419	0,581	0,322	0,554	78,3	21,7
0,526	0,474	0,370	0,449	86,3	13,7
0,643	0,357	0,418	0,334	90,8	9,2
0,724	0,276	0,510	0,272	98,2	1,8
0,805	0,195	0,556	0,187	97,0	3,0
0,877	0,123	0,615	0,114	96,7	3,3

* M_1^0 и M_2^0 — начальные концентрации мономеров в мол. долях. M_1 и M_2 — концентрации мономеров в конце сополимеризации в мол. долях; m_1 и m_2 — содержание мономеров в сополимере в мол. %.

Однако на практике стильбен не образует гомополимеров [4]. Найденное для стильбена значение Q очень мало, оно значительно ниже, чем для аценафтилена ($Q = 0,26$) и стирола ($Q = 1$) и выражает его малую активность.

Низкая реакционная способность стильбена в реакциях полимеризации, вероятно, связана со стерическими затруднениями, возникающими в реакции роста цепи в результате пространственных взаимодействий заместителей, что обычно характерно для 1,2-дизамещенных этилена.

Выводы

1. С помощью полярографического метода изучена совместная полимеризация стильбена с аценафтиленом и стиролом. Рассчитаны константы сополимеризации и параметры Q и e Алфрея и Прайса для стильбена.

2. Показано, что стильбен является менее активным мономером по отношению к полимерным радикалам, имеющимся в сополимеризующейся системе, чем аценафтилен и стирол. Содержание его в сополимерах не превышает 50%.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт монокристаллов
Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
18 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Л. Нагорная, А. П. Килимов, Л. Я. Малкес, Л. В. Шубина, Приборы и техника эксперимента, 1960, 34.
2. T. Wagner-Yauregg, Ber., 63, 3213, 1930.
3. F. M. Lewis, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1533, 1948.
4. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
5. В. Н. Дмитриева, И. А. Шкодина, В. Д. Безуглый, Сб. Методы анализа химических реактивов и препаратов, Изд-во ИРЕА, вып. 3, 1962, стр. 65.

6. А. Ваисбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Туппс, *Органические растворители*, Изд-во иностр. лит., 1955.
7. В. В. Налимов, *Применение математической статистики при анализе вещества*, Физматгиз, 1960.
8. R. W. Martin, *Analyt. Chem.*, 21, 921, 1949.
9. А. Н. Крешков, Л. Н. Балятинская, Я. И. Турьян, *Пласт. массы*, 1963, № 2, 52.
10. Г. А. Штрайхман, А. А. Ваншейдт, Г. А. Петрова, *Ж. физ. химии*, 32, 512, 1958.
11. L. J. Young, *J. Polymer Sci.*, 54, 411, 1961.
12. Т. Цурута, *Реакции получения синтетических полимеров*, Госхимиздат, 1963.
13. J. Furukawa, T. Tsuruta, *J. Polymer Sci.*, 36, 275, 1959.
14. M. Levy, M. Szwarc, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1949, 1955.

УДК 678.01:53:678.743

ПРОНИКНОВЕНИЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ЧЕРЕЗ ПЛЕНКИ ФТОРСОПОЛИМЕРОВ

*Н. С. Гилинская, С. А. Рейтлингер, Ф. А. Гамил-Оглы,
А. С. Новиков*

Сополимеры на основе фторолефинов отличаются исключительно высокой химической стойкостью к концентрированной азотной кислоте [1, 2], что позволяет широко использовать эти полимеры при изготовлении различного рода разделительных мембран и защитных покрытий. Одновременно с высокой химической стойкостью фторсополимеры обладают способностью пропускать пары азотной кислоты и набухать в ее растворах [2].

Механизм проницаемости азотной кислоты в аморфные фторполимеры обусловлен диффузией недиссоциированных негидратированных молекул HNO_3 [3] в полимере. Проницаемость пропорциональна активности азотной кислоты в водном растворе, в связи с чем скорость переноса азотной кислоты через фторполимеры быстро увеличивается с возрастанием ее концентрации [3].

Исследования газопроницаемости [4] позволили установить, что аморфные фторполимеры характеризуются относительно малой скоростью диффузии и высокой растворимостью газов. Кристаллизация приводит к значительному понижению газопроницаемости фторполимеров [4].

Представляло интерес выяснить, как изменяются защитные свойства фторполимеров по отношению к концентрированной азотной кислоте в зависимости от одновременного изменения их состава и физического состояния.

Методика эксперимента и исходные материалы

В качестве объектов исследования использованы полученные эмульсионной полимеризацией сополимеры фторвинилдена (ФВ) с трифторхлорэтиленом (ТФХЭ) (с содержанием 0—100 мол. % ФВ) и гексафторпропиленом (ГФП) (с содержанием 50—100 мол. % ФВ).

Пленки, толщиной около 200 мк, готовили путем прессования при 150°. Для определения скорости переноса HNO_3 использовали методику, описанную в [5]. В одну из ячеек вливали концентрированную (х.ч.) азотную кислоту (плотность 1,522 (15°)), в другую — бидистиллированную воду. Количество протиффундировавшей через пленку азотной кислоты определяли по градуировочным кривым, полученным путем измерения электропроводности растворов с известной концентрацией кислоты. Прибор термостатировали с точностью $\pm 0,5^\circ$. Для вычисления скорости переноса использовали данные, полученные на участке кривой количество протиффундировавшей кислоты — время, сразу же после установления стационарного потока, так как в дальнейшем