

С целью характеристики молекулярных комплексов в реакции сополимеризации по схеме Алfreя — Прайса найдены значения Q и e при использовании соответствующих величин для ВФИ ($Q = 0,07$ и $e = -0,15$) [4]; для комплекса МА и ВБЭ $Q = 0,36$; $e = 1,17$, для комплекса МА и МС $Q = 0,20$ и $e = 0,67$.

Выводы

1. Установлено, что составы сополимеров трехкомпонентных систем мономеров N-винилфталимид — малеиновый ангидрид — α -метилстирол и N-винилфталимид — малеиновый ангидрид — винил-*n*-бутиловый эфир не могут быть описаны уравнениями обычной теории радикальной тройной сополимеризации.

2. Предполагается, что малеиновый ангидрид с α -метилстиролом или винил-*n*-бутиловым эфиром образует молекулярный комплекс с переносом заряда при соотношении мономеров 1 : 1, и тройную сополимеризацию можно рассматривать как сополимеризацию этого комплекса с N-винилфталимидом.

3. Определены константы сополимеризации систем N-винилфталимид (M_1) — комплекс малеинового ангидрида с винил-*n*-бутиловым эфиром (M_2): $r_1 = 0,16$ и $r_2 = 1,09$ и N-винилфталимид (M_1) — комплекс малеинового ангидрида с α -метилстиролом (M_2): $r_1 = 0,30$ и $r_2 = 1,70$.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
8 IV 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Николаев, М. А. Андреева, Высокомолек. соед., **A9**, 1720, 1967.
2. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд-во АН СССР, 1953.
3. T. Alfrey, G. Goldfinger, J. Chem. Phys., **12**, 522, 1944; **14**, 115, 1946.
4. А. Ф. Николаев, М. А. Андреева, Высокомолек. соед., **A10**, 520, 1968.
5. F. Walling, D. Seydel, K. B. Wolfstirn, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1537, 1948; E. K. Garret, R. L. Gulle, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 3958, 1953; T. Asao, T. Kunitako, Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 1564, 1965; РЖХим, 10T63, 1963.
6. А. Б. Даванков, И. Санто, П. М. Лило, Высокомолек. соед., **5**, 233, 1963.
7. S. Iwatsuki, J. Yamashita, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., **68**, 1963, 1965; **A107**, 1965; РЖХим, 13C14, 1966.
8. Г. А. Штрайхман, А. А. Ваншейдт, Ж. физ. химии, **32**, 512, 1958.

УДК 66.095.26:678.76

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ МОНОГИДРОПЕРФТОРПЕНТАНОВОЙ КИСЛОТЫ В СРЕДЕ НИТРОМЕТАНА

*А. Ф. Николаев, В. К. Белогородская, Е. М. Духненко,
В. И. Нестерова*

В литературе опубликованы работы по полимеризации изопрена под влиянием галогенидов металлов [1—4], но никаких-либо исследований по получению полизопрена в присутствии фторированных органических кислот не имеется. Известны лишь ранние работы, носящие в большинстве случаев качественный характер, по полимеризации изопрена в присутствии сильных минеральных кислот [5, 6].

Для выяснения механизма процесса большой интерес должны представить данные о кинетике полимеризации изопрена под влиянием моногидроперфторпентановой кислоты (ФПК) — $H(CF_2)_5COOH$. Предварительные опыты показали, что реакция полимеризации изопрена в массе очень экзотермична и протекает с взрывной скоростью.

Экспериментальная часть

Изопрен, очищенный по методике [1] и анализированный, как в работе [7], имел чистоту 99,8—99,9%, n_D^{20} 1,4218, d_4^{20} 0,6807. Содержание воды в нем, определенное по методу Фишера, составляло менее 0,01%.

Мологидроперфторпентановую кислоту, высушеннную силикагелем, дважды перегоняли в вакууме. Отобранный фракция, кипящая при 75—78° / 5 мм, имела кислотное число 228—230 мг КОН (теоретическое кислотное число 228 мг КОН). Эквивалент нейтрализации, определенный титрованием навески кислоты в нормальном спирте 0,1 н. раствором NaOH, составил 246 ± 2 (теоретический эквивалент нейтрализации равен 246), n_D^{20} 1,317, d_4^{20} 1,753. Содержание воды в кислоте достигало 0,15%.

Нитрометан, высушенный силикагелем и дважды перегнанный, кипел при 101° и имел n_D^{20} 1,3819. Содержание воды в нем не превышало 0,027%.

Этилбензол очищали и перегоняли по методике [8]. Отбирали фракцию, кипящую при 136,1—136,2°, n_D^{20} 1,4959. Содержание воды — 0,011%.

Изучение кинетики полимеризации изопрена проводили дилатометрическим методом [7]. Растворы катализатора и мономера в нитрометане термостатировали при одинаковой температуре в течение 25—30 мин., после чего их смешивали, отмечали время и уровень начального объема смешанных растворов и далее за ходом полимеризации следили по изменению объема реакционной смеси во времени. Выход

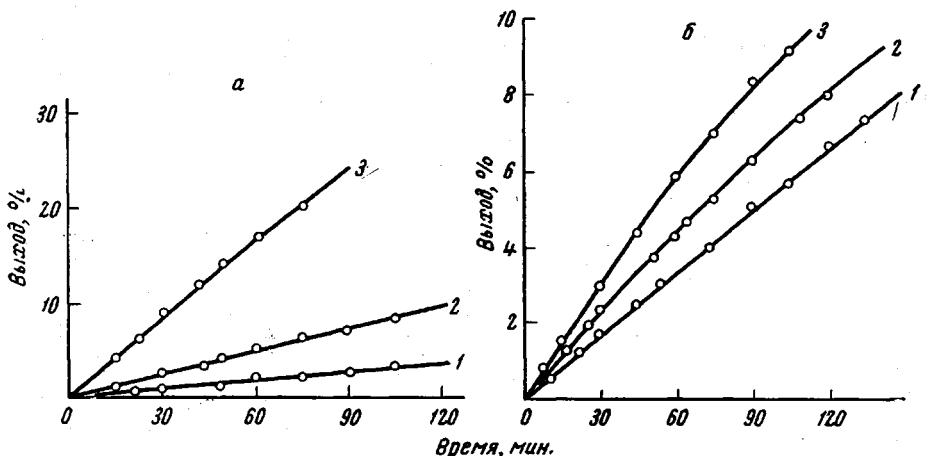


Рис. 1. Зависимость выхода полизопрена от концентрации ФПК (а) и изопрена (б) при 20°. Концентрация нитрометана 65 вес. % от смеси изопрена и ФПК:

а — [ФПК] (моль/л): 1 — 0,366; 2 — 0,568; 3 — 0,958, [изопрен] = 6,46 моль/л; б — [изопрен] (моль/л): 1 — 3,80; 2 — 5,01; 3 — 5,58; [ФПК] — 0,53 моль/л

полимера определяли по формуле, данной в [9]. Для нахождения контракции были определены значения плотностей мономера и полимера при разных температурах. Плотность изопрена d_4^0 0,7002, d_4^{-10} 0,7099 была рассчитана по [10], плотность полимера d_4^{20} 1,036, d_4^0 1,040, d_4^{-10} 1,042 — по методике [11]. По окончании полимеризации раствор выпивали в метanol и полимер тщательно очищали от катализатора переосаждением из толуола метанолом, а затем сушили при 30° (5 мм) до постоянного веса. Вискозиметрическим методом при 20° были определены вязкости бензольных растворов полимера. Концентрацию нитрометана брали в весовых процентах от суммарной концентрации изопрена и ФПК.

Результаты и их обсуждение

В работе определяли зависимость выхода полизопрена во времени от концентрации ФПК (рис. 1, а), изопрена (рис. 1, б) и нитрометана при —10, 0 и 20°. С помощью нитрометана изменяли диэлектрическую проницаемость среды (ε). Концентрация ФПК повышалась от 0,366 до 0,958 моль/л.

Из логарифмической зависимости скорости полимеризации изопрена от концентрации ФПК получен порядок реакции, равный 2,8.

Концентрацию изопрена изменяли добавлением этилбензола в интервале 3,80—5,58 моль/л. На основании обработки полученных результатов

порядок реакции по изопрену при 20° оказался равным 1,6. Соответственно были рассчитаны порядки реакции по катализатору и мономеру при -10 и 0° и разных концентрациях нитрометана. Уравнения скорости полимеризации оказались следующими:

$$v_{-10^\circ} = k[C]^{4.2} [M]^{3.5};$$

$$v_0^\circ = k[C]^{3.5} [M]^{2.0};$$

$$v_{20^\circ} = k[C]^{2.8} [M]^{1.6}.$$

Приведенные на рис. 2 данные о скорости полимеризации изопрена при -10 , 0 и 20° и соответствующие кинетические уравнения позволили рассчитать константы скорости реакции (табл. 1).

Из зависимости логарифма константы скорости реакции от величины обратной температуры была определена энергия активации, которая оказалась равной 15.3 ± 0.1 ккал/моль и независимой от диэлектрической проницаемости среды. В рассматриваемом случае мы сочли возможным вычислить диэлектрическую постоянную смеси в первом приближении как аддитивную величину [12].

$$\epsilon = N_1\epsilon_1 + N_2\epsilon_2 + N_3\epsilon_3,$$

где N_1 , N_2 и N_3 — соответственно мольные доли компонентов в смеси, а ϵ_1 , ϵ_2 и ϵ_3 — соответственно диэлектрические проницаемости изопрена, ФПК и нитрометана. В результате были получены следующие значения ϵ при концентрации ФПК 0,568 моль/л и 20° : 14,1; 15,7 и 18,0.

Литературные данные [6] и результаты исследований, проведенных нами ранее [13], свидетельствуют о том, что изменение полярности среды влияет на скорость и порядок реакции полимеризации (например, стирола). Но в данной работе, хотя выяснению этого вопроса было уделено много внимания, существенного изменения порядка реакции не было замечено. Порядок реакции изменяется лишь от температуры.

Данные табл. 1 позволяют судить о том, что с повышением ϵ среды константа скорости не растет, как следовало ожидать, а падает. Полученные аномалии можно объяснить, если считать, что нитрометан, взятый в большом количестве, в данной системе не является инертным растворителем, а проявляет свойства акцептора по отношению к катализатору [4, 13]. Можно предположить, что нитрометан, с одной стороны, как сильно полярный растворитель, способствует диссоциации кислоты, но, с другой стороны, он образует с катионами (C^+ , H^+) довольно прочные комплексы донорно-акцепторного типа и, экранируя таким образом их поле, понижает катализическую активность катионов. Такое взаимодействие нитрометана с катионами превалирует, вследствие чего скорость с повышением концентрации нитрометана в сфере реакции падает.

В связи с этим является интересным значительный по абсолютной величине порядок реакции по ФПК, который указывает на сложный механизм образования активного катализитического центра (АЦ). Поэтому, чтобы возник АЦ, могущий дать начало росту полимерной цепи, необходим до-

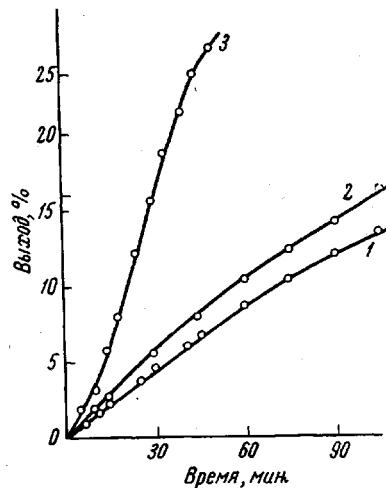


Рис. 2. Зависимость выхода полизопрена от продолжительности полимеризации ($[ФПК] = 0,902$ моль/л, [изопрен] = 6,380 моль/л, [нитрометан] = 4,390 моль/л):

1 — -10 ; 2 — 0; 3 — 20°

полнительный расход ФПК, вследствие чего порядок по ФПК при 20° достигает 2,8. Схема образования АЦ нами была предложена ранее [13].

В средах с высокой ε образование АЦ, видимо, происходит почти без участия мономера, что подтверждается сравнительно небольшим значением порядка реакции по мономеру, равным 1,6. Однако порядки реакции по мономеру и катализатору закономерно возрастают с понижением тем-

Таблица 2

Таблица 1

Константы скорости (k) реакции полимеризации изопрена в присутствии ФПК

Темпера- тура, °C	$k \cdot 10^6$, л·моль $^{-1}$ ·сек $^{-1}$		
	[CH ₃ NO ₂] = 41 вес. %	[CH ₃ NO ₂] = 50 вес. %	[CH ₃ NO ₂] = 65 вес. %
20	22,0	13,1	9,0
0	1,5	1,17	0,85
-10	0,07	0,04	0,03

Характеристическая вязкость $[\eta]$ полизопрена, полученного при различной концентрации ФПК и различной температуре реакции

Концентра- ция ФПК, вес. %	$[\eta]$ (дл/г) при температуре полимериза- ции	
	20°	0°
20	0,061	0,080
30	0,057	0,064
50	0,045	0,057

пературы, что можно объяснить тем, что электростатическое взаимодействие в ионной паре с понижением температуры возрастает, т. е. равновесие $-C^+A^- \xrightleftharpoons{k} -C^+ + A^-$ сдвигается влево, следовательно появляется необходимость в дополнительном расходе мономера и катализатора на сольватацию и стабилизацию ионной пары, чтобы сдвинуть равновесие в сторону диссоциации этой ионной пары. Этим же можно объяснить уменьшение коэффициента скорости с понижением температуры.

В результате определения характеристической вязкости $[\eta]$ полученных полимеров (табл. 2) было найдено, что $[\eta]$ уменьшается при увеличении концентрации катализатора, что указывает на активное участие аниона ФПК в обрыве цепи [6].

Гидролизом концевой эфирной группы с дальнейшим титрованием отщепившейся кислоты и ИК-спектроскопией полимера было подтверждено, что обрыв идет в результате рекомбинации растущего катиона с анионом кислоты и сопровождается образованием сложноэфирной группы на конце цепи.

Полученный полимер не имеет регулярного строения. ИК-спектры поглощения свидетельствуют о существовании присоединения как по типу 1,4 (830 см $^{-1}$), так и по типу 1,2 и 3,4 (880 и 905 см $^{-1}$).

По отношению интенсивностей вышеуказанных полос установлено, что изменение температуры, а также изменение концентрации катализатора и растворителя не влияет на микроструктуру полимера (содержание 1,2- и 3,4-звеньев).

Выводы

1. Кинетические исследования полимеризации изопрена под действием моногидроперфторпентановой кислоты показали, что порядки реакции по мономеру и катализатору, а также скорости процесса сильно зависят от температуры.

2. Установлено, что скорость реакции быстро уменьшается с повышением концентрации нитрометана, что объясняется его действием как сильного акцептора катиона.

3. Показано, что обрыв кинетической цепи происходит за счет присоединения аниона кислоты к растущему полимерному катиону.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
8 IV 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Гантмакер, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 25, 1328, 1951; 26, 173, 1952; Докл. АН СССР, 100, 275, 1955.
2. B. Matyska, M. Svestka, K. Mach, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 31, 659, 1966; 30, 2569, 1965.
3. N. G. Gaylord, J. Kossler, M. Stolka, J. Vodahnal, J. Polymer Sci., A2, 3969, 1964.
4. J. Kossler, M. Itolka, K. Mach, J. Polymer Sci., C1, 977, 1964.
5. C. Harris, Chem. Ztg., 34, 315, 1910; Liebig's Ann. Chem., 383, 184, 1911.
6. C. P. Brown, A. R. Mathieson, J. Chem. Soc., 1957, 3608.
7. А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова, Л. Б. Трухманова, Высокомолек. соед., 1, 46, 1959.
8. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр и др., Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 293.
9. В. В. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 349.
10. П. Вацуллик, Химия мономеров, т. 1, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 684.
11. П. И. Воскресенский, Техника лабораторных работ, Госхимиздат, 1962, стр. 459, 466.
12. С. Каськ, А. Туулметс, Реакционная способность органических соединений, Изд-во Тартусского гос. ун-та, 4, вып. 1, 1967, стр. 163.
13. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Е. М. Бабушкина, Высокомолек. соед., A10, 1861, 1968.

УДК 66.095.26 : 678(744+746)-13

О СОВМЕСТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА И ПРОИЗВОДНЫХ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Г. Ф. Филиппычев, О. Е. Кузьмичев, М. И. Никандрова

Сополимеры стирола и малеинового ангидрида находят самое разнообразное применение [1—5] и, в частности, могут быть использованы в качестве водорастворимых материалов для защитных покрытий [6, 7]. Изучение лакокрасочных свойств продуктов на основе стирола, малеинового ангидрида и ряда моноэфиров малеиновой кислоты [8] показало возможность применения их в лакокрасочной промышленности. Наиболее пригодными для этой цели оказались полимеры на основе стирола и монобутилового и монооктилового эфиров малеиновой кислоты. Однако для этих систем отсутствуют соответствующие литературные данные о составах получаемых сополимеров и значениях их относительных активностей.

Целью данной работы было определение этих показателей, позволяющих судить о составе получающегося продукта, и экспериментальная проверка полученных результатов.

Исходные продукты. Стирол промывали раствором едкого кали, затем водой до нейтральной реакции, сушили окисью кальция и перегоняли в вакууме.

Бутиловый (ГОСТ 6006—51) и октиловый (СТУ-12 № 10—156—61) спирты сушили окисью кальция и перегоняли. Отбирали фракции, кипящие при 194° (октиловый спирт) и 117° (бутиловый спирт).

Газохроматографический анализ показал отсутствие примесей во всех продуктах. Найденные значения гидроксильных чисел спиртов совпали с расчетными.

Малеиновый ангидрид (МА) использовали реактивный (ГОСТ 5854-51) с содержанием основного продукта 99,5%.

Моноэфиры были получены взаимодействием при комнатной температуре МА и соответствующего спирта, взятых в стехиометрических соотношениях. Эфиры представляют собой прозрачные сиропообразные жидкости, у которых определяли кислотные числа и числа омыления, значения которых указаны в табл. 1.

Ксиол использовали реактивный (4МТУ 3600-53), перегнанный перед употреблением.