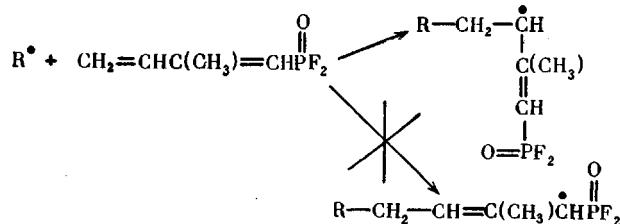


Подобная инактивация, по-видимому, не осуществляется в 1,3-диенфосфонатах, так как радикальная полимеризация их как и большинства 1-замещенных бутадиенов-1,3 протекает в положение 3,4, а не в положение 1,4



Выводы

Определены константы сополимеризации фторангидрида 2-метилбутадиен-1,3-fosфиновой кислоты с метилметакрилатом (ММА), оказавшиеся равными

$$r_1 = 1,3 \pm 0,1; \quad r_2 = 0,2 \pm 0,01$$

в растворителе этилбензоле при 80°. Показано, что замена винильной группы на 1,3-диеновую в фосфорсодержащих мономерах существенно повышает реакционную способность последних при сополимеризации с MMA.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
13 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Л. Гефтер, Фосфорорганические мономеры и полимеры, Изд-во АН СССР, 1966.
2. Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, А. Б. Аловитдинов, Высокомолек. соед., 7, 1913, 1965.
3. Н. А. Кривошеева, А. И. Разумов, Б. Я. Тейтельбаум, Т. А. Ягофарова, Высокомолек. соед., 8, 1960, 1966.
4. Л. А. Елисеева, И. М. Шермергоро, Б. Я. Гельбаум, Т. А. Ягофарова, Высокомолек. соед., Б11, 104, 1969.
5. А. Н. Пудовик, Р. Г. Кузовлева, Высокомолек. соед., 6, 737, 1964.
6. Л. Н. Машляковский, Н. А. Макаров, Т. К. Соловьева, А. Ф. Николаев, Высокомолек. соед., Б11, 712, 1969.
7. Л. Н. Машляковский, Е. И. Ионин, В. Б. Лебедев, А. А. Петров, И. С. Охрименко, Сб. Химия органических соединений фосфора, Изд-во АН СССР, 1967, стр. 238.
8. К. А. Макаров, Л. Н. Воробьев, А. Ф. Николаев, Е. Сюда, Высокомолек. соед., Б10, 757, 1968.
9. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
10. F. Fineman, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
11. Е. Ф. Родионова, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 3, 459, 1961.

УДК 541.64:547:024

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ИНГИБИТОРНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТИ ЗАРОЖДЕНИЯ РАДИКАЛОВ В ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРАХ

A. M. Толкс, B. C. Пудов

Для измерения скоростей зарождения цепных радикальных реакций широко используется ингибиторный метод [1]. Он основан на том, что при достаточной концентрации ингибитора с ним взаимодействуют все образую-

щиеся в системе радикалы, и скорость зарождения свободных радикалов равна (или пропорциональна) скорости расходования ингибитора.

Использование этого метода в твердых полимерах наталкивается на серьезные экспериментальные трудности, связанные с тем, что приходится определять малые изменения концентрации ингибитора в полимере. Для измерения количества ингибитора, вступившего в реакцию, можно использовать свойство феноксильных радикалов с трет.бутильными группами в орто-положениях выделять изобутилен (ИБ) [2, 3]



Измерив количество образовавшегося изобутилена, можно определить количество ингибитора, вступившего в реакцию с радикалами.

В настоящей работе на примере распада 2,6-ди-трет.бутил-4-метилфеноксирадикалов в полиолефинах показана применимость этой методики.

Методика и результаты эксперимента

Использовали 2,6-ди-трет.бутил-*n*-крезол (ионол), очищенный возгонкой в вакууме, и дикумилперекись, очищенную перекристаллизацией из спирта. Промышленные образцы изотактического полипропилена, не содержащие стабилизаторов, подвергали прогреву в вакууме при 130° в течение 1 часа для разложения следов гидроперекисей и удаления растворенных в них газов (углеводородов). Порошок полимера с нанесенным на него (испарением спиртового раствора) ионолом прогре-

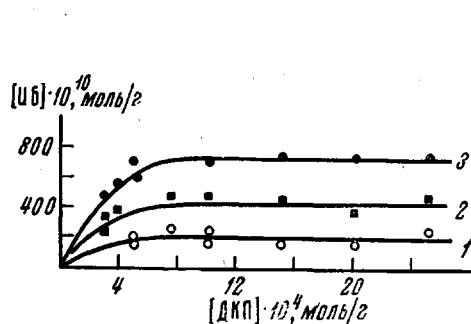


Рис. 1

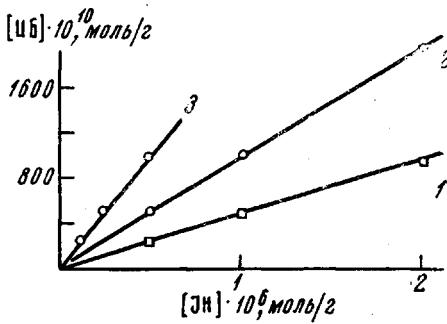


Рис. 2

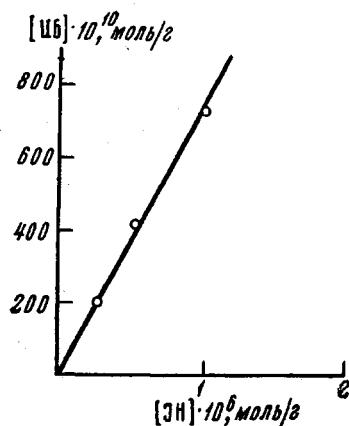


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость выхода изобутилена от концентрации дикумилперекиси в кристаллическом полипропилене при 130°. $[II] = 0,5 \cdot 10^{-6}$ (1), $1,0 \cdot 10^{-6}$ (2), $2,0 \cdot 10^{-6}$ моль (3)

Рис. 2. Зависимость предельного выхода изобутилена от концентрации ионола при различных температурах в полипропилене:
1—120, 2—130, 3—140°

Рис. 3. Зависимость предельного выхода изобутилена от концентрации ионола в полиэтилене при 120°

вали в эвакуированной стеклянной ампуле при 100° в течение 1,5 часа. При такой обработке ингибитор за счет диффузии распределялся по всей массе образца. Далее на полимер, содержащий ингибитор, наносили испарением спиртового раствора различные количества дикумилперекиси, после чего приготовленные образцы полимера прогревали при температуре опыта до полного разложения перекиси. Образо-

получившиеся продукты анализировали газохроматографически. Результаты этих опытов представлены на рис. 1, из которого видно, что выход изобутилена растет с увеличением концентрации дикумилперекиси лишь до некоторой определенной величины. Этот предел, очевидно, достигается вследствие того, что весь имевшийся в полимере ингибитор полностью израсходовался в реакции со свободными радикалами, образовавшимися из дикумилперекиси. Предельный выход изобутилена в соответствии с рис. 2 растет пропорционально начальной концентрации ионола. На рис. 3 представлена аналогичная зависимость, полученная для полистирина при 120°. Коэффициент пропорциональности между предельным выходом изобутилена и количеством введенного в полимер ионола увеличивается с ростом температуры. В интервале 120—140° в полипропилене он увеличивается вдвое при изменении температуры на 10° (рис. 2).

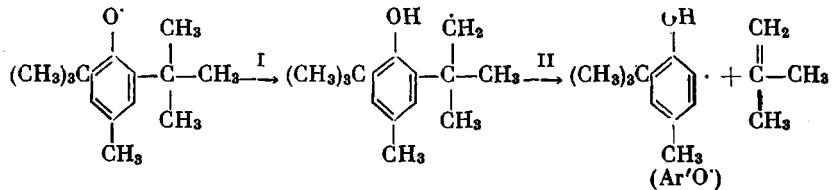
Обсуждение результатов

Количество ИБ, образующегося из феноксильных радикалов, определяется в основном конкуренцией реакций распада и изомеризации



Действительно, известно [4], что 2,6-ди-трет.бутил-4-метилфеноксирадикалы превращаются в основном в соответствующие бензильные радикалы. Таким образом, реакция (2) определяет кинетику гибели феноксильных радикалов [5].

Процесс (1), по-видимому, не является элементарным, а состоит по крайней мере из двух стадий



Следовательно, k_1 — эффективная константа брутто-процесса. Нетрудно убедиться, что доля феноксильных радикалов, выделяющих изобутилен (γ), равна $k_1 / (k_1 + k_2)$ [3]. Таким образом, если количество ионола, превратившегося в феноксирадикалы, равно $[IH]_0$, то выход изобутилена Y равен

$$Y = \gamma [IH]_0$$

Из рис. 2 видно, что Y действительно пропорционален $[IH]_0$. γ при 120° в полипропилене равно 0,05, а в полистироле — 0,075. Следовательно, менее 10% 2,6-ди-трет.бутил-4-метилфеноксильных радикалов распадается с образованием изобутилена, а 90%, по-видимому, изомеризуется.

Используя полученные значения γ , можно, по данным работы [3], определить вероятность образования свободных радикалов при распаде гидроперекиси полипропилена δ_0 . Действительно, в соответствии с [3] $2\gamma\delta_0$ при 130° равно $7,3 \cdot 10^{-4}$. Поскольку каждая молекула ионола обрывает две цепи [6], δ_0 будет равно $7,3 \cdot 10^{-3}$.

Выводы

- Предложен новый вариант ингибиторного метода определения скорости инициирования радикальных реакций.
- Определен выход изобутилена при распаде 2,6-ди-трет.бутил-4-метилфеноксильных радикалов в полипропилене и полистироле.
- С помощью предложенного метода определен выход свободных радикалов при распаде гидроперекиси полипропилена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, изд-во «Высшая школа», 1962, стр. 308.
 2. C. D. Coock, D. A. Kuhn, R. Fianu, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2002, 1956.
 3. В. С. Пудов, Л. А. Татаренко, Высокомолек. соед., A11, 2773, 1969.
 4. C. D. Coock, N. J. Nash, H. R. Flanagan, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1783, 1955.
 5. А. И. Бродский, В. Д. Походенко, В. А. Хижный, Н. Н. Калибабчук, Докл. АН СССР, 169, 339, 1966.
 6. C. E. Boozeg, G. S. Hammond, C. E. Hamilton, J. N. Sen, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3233, 1955.
-

УДК 541.64:678.67

ПОЛИОКСИБЕНЗОЙНЫЕ КИСЛОТЫ

Я. М. Паушкин, С. В. Логашин

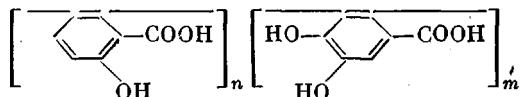
Отличительной особенностью полиоксифениленов — полимеров с ароматическими ядрами в цепи сопряжения — является их высокая термическая устойчивость. Одним из методов получения подобных полимеров является полидегидратация фенолов в расплаве под действием кислых катализаторов [1, 2]. В случае двухатомных фенолов реакция приводит к образованию полиоксифениленов, в которых гидроксильная группа связана с ароматическим ядром.

Возможность применения этого синтеза для оксибензойных кислот исключена, так как большинство их декарбоксилируется при температурах, близких или немного превышающих температуру плавления.

Нами рассмотрена поликонденсация данных кислот в инертных средах (например цетане), в токе азота при температурах, не превышающих температуры плавления исходных мономеров. Катализатором служила серная кислота (5—25 % от веса мономера), добавляемая к реакционной массе при достижении необходимой температуры синтеза.

Предварительные опыты с двухатомными фенолами показали возможность получения олигомерных полиоксифениленов в аналогичных условиях при низких температурах.

В данной работе исследована поликонденсация 2,4-диоксибензойной (т. пл. 213°) и галловой (т. пл. 240°) кислот, приводящая к образованию полимеров вероятного строения



Реакцию вели в интервале температур от 180° до температуры плавления. По окончании синтеза реакционную смесь охлаждали, продукты реакции отмывали петролейным эфиром от цетана и освобождали от исходных веществ экстракцией водой (в случае галловой кислоты) или эфиром (2,4-диоксибензойная кислота).

Исследования показали, что на процесс поликонденсации влияние оказывают температура и продолжительность реакции, а также количество катализатора. Повышение температуры, увеличение продолжительности реакции и количества катализатора приводят к увеличению молекулярного веса полимеров, определенному дистилляционным методом [3].

Полученные вещества представляют собой неплавкие порошки от красного до темно-вишневого цвета, растворимые в ацетоне, диметилформамиде, в растворах щелочей и частично в растворе соды.