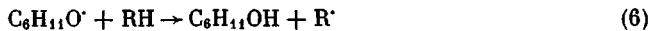
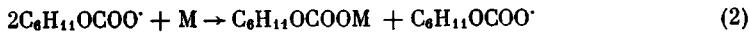


О РАЗЛОЖЕНИИ ДИЦИКЛОГЕКСИЛПЕРКАРБОНАТА В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ МОНОМЕРОВ

*B. A. Ландышева, B. E. Ложкин, Г. И. Антипова,
T. B. Жигалова, A. A. Карнишин*

Известно [1, 2], что разложение дициклогексилперкарбоната (ДЦПК) зависит от активности присутствующих акцепторов свободных радикалов и проходит по следующей схеме:



В среде таких активных мономеров, как стирол (СТ) и метилметакрилат (ММА) разложение ДЦПК заканчивается на 1 стадии образования оксикарбоксирадикалов $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OCOO}^{\cdot}$, которые инициируют полимеризацию мономеров (2). В отсутствие активных акцепторов ДЦПК разлагается до оксирадикалов $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}^{\cdot}$ и углекислого газа (3).

В полимеризующейся системе оксирадикалы могут свою активность реализовать в основном в трех реакциях: 1) инициирование полимеризации мономера (4), 2) взаимное диспропорционирование с образованием циклогексанона и циклогексилового спирта (ЦГС) в количестве 1 моля на 2 моля $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}^{\cdot}$ -радикалов (5) и 3) передача цепи насыщенной молекуле RH с образованием нового свободного радикала и ЦГС в количестве 1 моля на 1 моль $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}^{\cdot}$ -радикалов.

Таким образом, по количеству образовавшегося углекислого газа и ЦГС можно судить о превращениях свободных радикалов.

Настоящая работа проводилась с целью определения влияния условий на характер разложения ДЦПК в присутствии мономеров.

ДЦПК — дважды перекристаллизованный из ацетона, с содержанием основного вещества 98,5%.

Мономеры — СТ, ММА, метакриловая кислота (МАК), акрилонитрил (АН), 2-метил-5-винилпиридин (МВП) — технические, очищенные, свежеперегнанные с содержанием основного вещества 99,0—99,5%.

Уксусная кислота — квалификация х.ч.

Полимеризацию мономеров проводили в колбе с обратным холодильником и мешалкой, в атмосфере аргона при 57—59° в течение 5 час. Углекислый газ улавливали баритовой водой и количественно определяли весовым методом. ЦГС количественно определялся хроматографически с точностью до 0,0001 моль/л. Полученные данные приведены в таблицах.

Из результатов, представленных в табл. 1, следует, что в среде АН ДЦПК разлагается без выделения CO_2 ; следовательно, образуются только оксикарбоксирадикалы, которые инициируют полимеризацию АН. С помощью ИК-спектроскопии* было показано присутствие перекисных групп $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OCOO}$ в макромолекулах поликарбонита.

Введение в реакционную смесь ледяной или 30%-ной уксусной кислоты приводит к тому, что более 60% ДЦПК разлагается с образованием углекислого газа и оксирадикалов, причем ни концентрация уксусной кислоты, ни соотношение АН : уксусная кислота при постоянном количестве ДЦПК практически не влияют на количестве образовавшихся углекислого газа и оксирадикалов. В то же время, увеличение количества ДЦПК при прочих равных условиях, как это видно из табл. 2, сопровождается закономерным уменьшением доли ДЦПК, разложившегося до CO_2 и радикалов $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}^{\cdot}$. Из этих же результатов видно, что в присутствии АН доля ДЦПК, разложившегося до CO_2 , ниже, чем в его отсутствие.

* ИК-спектроскопический анализ был проведен В. Н. Мироновой, за что авторы выражают благодарность.

Таблица 1
Влияние условий на разложение ДЦПК в присутствии АН

Среда	Состав реакционной смеси			CO ₂ , моль/моль ДЦПК	Доля ДЦПК, разложившегося до C ₆ H ₁₁ O [·] , %	ЦГС 2C ₆ H ₁₁ O [·] , моль/моль
	АН, г	ДЦПК, г	уксусная кислота, мл			
АН	30	1,6	—	0	0	—
Уксусная кислота ледяная	30	1,6	350	1,25	62,5	0,89
30%-ная уксусная кислота	30	1,6	350	1,27	63,5	1,00
То же	30	1,6	175	1,38	69,0	—
»	20	1,6	350	1,30	65,0	1,02

Таблица 2
Влияние количества ДЦПК на его разложение в присутствии АН и 30%-ной уксусной кислоты

Количество, ДЦПК, г	В отсутствие АН		В присутствии АН		
	CO ₂ , моль/моль ДЦПК	CO ₂ , моль/моль ДЦПК	доля ДЦПК, разложившегося до C ₆ H ₁₁ O [·] , %	количество ЦГС в маточнике, моль/л	ЦГС 2C ₆ H ₁₁ O [·] , моль/моль
0,1	1,87	1,75	87,5	0,00089	1,03
0,2	1,87	1,57	78,5	0,00140	0,82
0,4	1,90	1,53	76,5	0,00285	1,08
0,8	1,56	1,40	70,0	0,00598	0,99
1,6	1,30	1,30	65,0	0,01050	1,02

Примечание. Состав реакционной смеси АН 20 г и 30%-ной уксусной кислоты — 350 г.

Наблюдаемые явления, вероятно, обусловлены эффектом «клетки», который появляется при разбавлении АН уксусной кислотой.

Видимо, в уксуснокислой полимеризационной системе образуются «клетки» растворителя с парой радикалов C₆H₁₁OCOO[·], которые оказывают недоступными для молекул АН и поэтому разлагаются до образования радикалов C₆H₁₁O[·] и CO₂. Часть радикалов C₆H₁₁O[·], заключенных в клетки растворителя, также оказывается недоступной для молекул АН, и эти радикалы диспропорционируют с образованием ЦГС и циклогексанона.

Таким образом, АН в уксуснокислой среде оказывается недостаточно способным подавлять эффект «клетки» растворителя.

В связи с этим представляло интерес оценить характер превращения свободных радикалов ДЦПК в уксуснокислой среде в присутствии других мономеров: СТ, ММА, МАК, МВП. Полученные результаты приведены в табл. 3, из которой видно, что в присутствии различных мономеров, при прочих равных условиях, ДЦПК разлагается по-разному.

Полимеризацию стирола и в 30%-ной уксусной кислоте инициируют радикалы C₆H₁₁OCOO[·], так как CO₂ не выделяется и радикалы C₆H₁₁O[·] не образуются. Очевидно, стирол является достаточно энергичным акцептором, который подавляет эффект «клетки».

В присутствии ММА, МАК, МВП ДЦПК разлагается с образованием радикалов C₆H₁₁O[·] и CO₂; видимо, активность этих мономеров недостаточна для полного подавления эффекта «клетки».

Следовательно, степень декарбоксилирования ДЦПК в уксуснокислой среде зависит от активности акцепторов свободных радикалов. Поэтому на основании полученных результатов использованные мономеры можно

расположить в ряд уменьшающейся активности: СТ > ММА > МАК > АН > уксуснокислая соль МВП. Этот ряд активности мономеров в основном подтверждается литературными данными [4].

Как видно из табл. 3, в присутствии различных мономеров образуется различное количество ЦГС и отношение ЦГС/ $2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}^{\cdot}$ изменяется от 0 до 1,9.

Отсутствие ЦГС при полимеризации МВП указывает на то, что все оксирадикалы участвуют только в реакции инициирования. Значения отношения ЦГС/ $2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}^{\cdot}$ = 0,56—0,69, полученные при полимеризации ММА, указывают на то, что часть оксирадикалов обязательно участвует в инициировании, а другая — превращается в ЦГС или путем диспропорционирования, или (и) путем передачи цепи.

Таблица 3
Влияние мономеров на превращение ДЦПК в среде 30%-ной уксусной кислоты

Мономер	Взято ДЦПК, г	Количество CO_2 , моль/моль ДЦПК	Количество ДЦПК, разложившегося до $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}^{\cdot}$, %	Количество ЦГС в маточнике, моль/л	Отношение ЦГС/ $2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}^{\cdot}$, моль/моль
СТ	0,1	0	0	—	—
ММА	0,1	0,97	48,5	0,00027	0,56
	0,4	0,67	33,5	—	—
	1,6	0,33	16,5	0,00018	0,69
МАК	0,1	1,62	81,0	0,00105	1,30
	0,4	1,18	59,0	0,00450	1,80
	1,6	0,73	36,5	0,01157	1,90
АН	0,1	1,75	87,5	0,00089	1,03
	0,4	1,53	76,0	0,00785	1,08
	1,6	1,40	70,0	0,01050	1,02
Уксусно-кислая соль	0,1	1,98	99,0	Следы	0
	0,4	1,38	69,0	То же	0
	1,6	1,20	60,0	» »	0
МВП					

Приложение. Состав реакционной смеси: 20 г мономера, 350 г 30%-ной уксусной кислоты.

Значения отношения ЦГС/ $2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}^{\cdot}$ = 0,85—1,07, полученные при полимеризации АН, указывают на то, что часть оксирадикалов, значительно меньшая, чем в случае ММА, может участвовать в инициировании, а большая часть радикалов $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}^{\cdot}$ диспропорционирует или (и) передает цепь.

При полимеризации МАК получено значение ЦГС/ $2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}^{\cdot}$ = 1,3—1,9. Эти величины указывают на обязательную реакцию передачи цепи от оксирадикалов каким-нибудь молекулам реакционной смеси; возможно, что часть оксирадикалов участвует и в диспропорционировании, и в инициировании.

Ранее было показано [5], что при разложении ДЦПК в 30%-ной уксусной кислоте в отсутствие мономеров значение ЦГС/ $2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}^{\cdot}$ = 0,91—0,98, это указывает на взаимное диспропорционирование оксирадикалов. Видимо, радикалы $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}^{\cdot}$ не отрывают атом водорода ни от молекул уксусной кислоты, ни от воды и ДЦПК.

Это дает основание предположить, что в тех случаях, когда возможно участие оксирадикалов в реакциях передачи цепи, объектом их воздействия могут быть образующиеся полимеры.

Выводы

1. Показано, что при разложении дициклогексилперкарбоната в уксусно-кислой среде в присутствии метилметакрилата, метакриловой кислоты, акрилонитрила и 2-метил-5-винилпиридина, образуются как оксикарбокси-, так и оксирадикалы; количественное соотношение этих двух типов радикалов зависит от активности присутствующего мономера.

2. Показано, что в присутствии мономеров оксирадикалы могут участвовать не только в реакции инициирования, но и в реакциях диспропорционирования и передачи цепи.

Владимирский научно-исследовательский институт
синтетических смол

Поступила в редакцию
13 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Рazuваев, Л. М. Терман, Докл. АН СССР, 136, 628, 1961.
2. Г. А. Рazuваев, Л. М. Терман, Ж. общ. химии, 30, 2387, 1960.
3. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966, стр. 28.
4. У. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 98.
5. В. А. Ландышева, В. Е. Ложкин, Г. И. Антипов, А. А. Карнишин, Высокомолек. соед., Б10, 292, 1968.

УДК 541.64:678.675

СИНТЕЗ ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ В НЕКОТОРЫХ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

В. С. Наумов, Л. Б. Соколов

Синтез высокомолекулярных жирноароматических полиамидов из алифатических диаминов и дихлорангидридов ароматических карбоновых кислот невозможен при проведении реакции поликонденсации в растворе [1]. Так, при попытке получения полигексаметилизофтальамида был синтезирован лишь очень низкомолекулярный продукт ($\eta_{lg} = 0,1$) [1]. Одной из основных причин получения полимеров с низким молекулярным весом является высокая основность алифатических диаминов, образующих нереакционноспособную в условиях низкотемпературной поликонденсации в растворе соль строения $[\sim R - \overset{+}{N}H_3]Cl^-$. Большое влияние оказывает также, по-видимому, выпадение полимеров из растворов при синтезе вследствие их плохой растворимости [1].

Известно [2, 3], что слабые кислоты, например уксусная и фтористоводородная, при взаимодействии с ароматическими аминами образуют соединения, отличные от указанных выше для хлористого водорода, а именно, молекулярные соединения. Эти соединения имеют в ряде случаев [2, 3] примерно ту же реакционную способность, что и свободные основания.

Исходя из изложенного выше, можно было предположить, что алифатические диамины образуют с фтористым водородом соединения, отличные по реакционной способности от соединений алифатических диаминов с сильной кислотой (хлористым водородом). Так как при поликонденсации с участием дифторангидридов выделяется фтористый водород, образующий с диаминами фторгидраты, то более высокая реакционная способность фторгидратов алифатических диаминов в сравнении с хлоргидратами, позволила бы получить высокомолекулярные жирноароматические полiamиды в растворе.

Настоящая работа посвящена выяснению возможностей получения указанного класса полiamидов из дифторангидридов, в связи с чем были изучены некоторые закономерности синтеза полигексаметилизофтальамида из гексаметилендиамина и дифторангидрида изофталевой кислоты в среде диметилацетамида и диметилсульфоксида.

Гексаметилендиамин (ГМДА), дифторангидрид изофталевой кислоты (ФАИК), дихлорангидрид изофталевой кислоты (ХАИК), диметилацетамид (ДМАА), диметилсульфоксид (ДМСО) очищали как описано ранее [4]. Синтезы полiamида проводили