

2. Показана зависимость значений констант скорости и энергии активации от строения исходных веществ; установлено, что с уменьшением числа метиленовых групп как в радикале кислоты, так и в диамине значение энергии активации уменьшается.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
24 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. A. G. Kanji, Compt. rend., C264, 69, 1967; РЖХим., 1967, 14С92.
2. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, И. А. Донецкий, Авт. свид. 246836, 1969; Бюлл. изобретений, 1969, № 21.
3. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, И. А. Донецкий, Высокомолек. соед., B12, 106, 1970.
4. Г. Н. Челнокова, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 64, 354, 1949.
5. В. М. Харитонов, Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 1002.
6. А. П. Александров, Ю. С. Лазуркин, Ж. техн. физики, 9, 1249, 1939.

УДК 541.124:542.941.9:541.64:547.678.2:678.746

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ АЦЕНАФТИЛЕНА С БУТАДИЕНОМ И ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ИХ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ХЛОРАНИЛОМ

*Н. Д. Сандожирская, Г. Н. Бондаренко,
Н. Н. Стефановская, М. П. Тетерина, Б. А. Долгуплоск*

Как было показано ранее [1], процесс дегидрирования полиаценафтилена хлоранилом сопровождается образованием растворимых продуктов, характеризующихся рядом специфических свойств, присущих полисопряженным системам. Однако этот процесс протекает с заметной скоростью лишь при 180° и выше. Дегидрирование хлоранилом полибутадиена [2] происходит с значительной скоростью уже при 100°, однако в результате дегидрирования образуются нерастворимые полимеры, содержащие поливиниленовые группировки.

Представлялось интересным изучение процесса дегидрирования сополимеров аценафтилена с бутадиеном. В связи с этим было предпринято настоящее исследование по изучению процесса сополимеризации бутадиена с аценафтиленом с последующим дегидрированием образующихся сополимеров хлоранилом.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Аценафтилен технический очищали возгонкой в вакууме, т. пл. 92—92,5°. Бутадиен, содержащий 99,9% основного вещества, осушали над прокаленной окисью алюминия. Динитрил азоизомасляной кислоты дважды перекристаллизовывали из этилового спирта, т. пл. 102—103°.

Сополимеризацию проводили в ампулах в растворе бензола при 65° в атмосфере аргона в присутствии 0,1 вес. % динитрила азоизомасляной кислоты. Глубина полимеризации во всех случаях не превышала 20—22%. Полученные сополимеры выделяли осаждением в метаноле, а затем 3—4 раза переосаждали метанолом из бензольного раствора для полного удаления незаполимеризованного аценафтилена.

Состав сополимеров определяли по ИК-спектрам на спектрофотометре UR-10 фирмы Цейсс в таблетках с КВг.

Спектры записывали при целевой программе 4, скорости регистрации 50 см/сек, времени записи полного отклонения 32 сек., масштабе регистрации 32 мм/100 см. Для определения весового содержания аценафтилена в составе сополимера выбрана полоса

Сополимеризация аценафтилена (M_1) с бутадиеном (M_2)
(Концентрация инициатора 0,1 вес. %; 65°, растворитель — бензол)

Состав мономерной смеси, мол. %		Выход полимера, %	T_c , °C	Состав сополимера, мол. %			
				по ИК-спектрам		по T_c	
M_1	M_2			m_1	m_2	m_1	m_2
33,4	66,6	10,0	86,0	—	—	43,0	57,0
50,2	49,8	8,0	163,5	56,0	44,0	61,5	38,5
63,7	36,3	13,0	212,0	74,0	26,0	73,5	26,5
74,9	25,1	17,0	245,0	84,0	16,0	83,0	17,0
78,8	21,2	20,0	245,0	88,8	11,2	83,0	17,0
83,5	16,5	22,0	271,0	88,8	11,2	88,5	11,5
89,9	10,1	22,0	293,0	96,9	3,1	94,5	5,5
90,5	9,5	18,0	289,0	92,0	8,0	93,5	6,5
100,0	0,0	—	315,0	100,0	0,0	100,0	0,0

поглощения 820 см^{-1} . Коэффициент поглощения полиаценафтилена на этой длине волны в таблетках с КВг составлял $0,42 \text{ см}^2/\text{г}$. Коэффициенты поглощения полибутадиена при $\nu = 820 \text{ см}^{-1}$ для всех трех типов присоединения (1,2-, *цис*-1,4 и *транс*-1,4) пренебрежимо малы и при анализе не учитывались. Точность предложенного метода, оценка которой проведена на основании анализа искусственных смесей полибутадиена и полиаценафтилена, составляла 10%. Для всех сополимеров были определены температуры стеклования T_c на приборе Лазуркина [3].

Дегидрирование сополимеров проводили избыточным количеством хлоранила (110 мол. % по отношению к дегидрируемым звеньям сополимера) в хлорбензоле при 140° в атмосфере аргона. Степень дегидрирования сополимеров определяли по количеству образующегося тетрахлоргидрохинона [2].

Обсуждение результатов

Как видно из приведенных данных (рис. 1), между составом сополимеров и их T_c существует прямолинейная зависимость: T_c полиаценафтилена равна 315° , а T_c полибутадиена, полученная методом экстраполяции, составляет -83° , что соответствует известным данным для полибутадиена, полученного радикальной полимеризацией. Таким образом, для данной пары состав сополимеров можно определять по их температурам стеклования.

Исходя из полученных результатов, можно утверждать, что процесс сополимеризации аценафтилена с бутадиеном открывает возможность получения сополимеров, характеризующихся T_c в диапазоне $80-300^\circ$.

Данные, полученные при изучении процесса сополимеризации аценафтилена (M_1) с бутадиеном (M_2) (таблица), показывают, что сополимеры во всех случаях обогащены аценафтиленом.

По методу Файнемана и Росса [4] были рассчитаны константы относительной реакционной способности r_1 и r_2 ($r_1 = 1,50$; $r_2 = 0,48$) и параметры Q и e Алфрея — Прайса для аценафтилена ($Q_1 = 1,75$ и $e_1 = -0,23$). Для расчета использовали параметры Q и e для бутадиена ($Q_2 = 1,33$, $e_2 = -0,8$), взятые из работы [5].

Таким образом, аценафтилен оказался более реакционноспособным мономером, чем бутадием, так же как в случае сополимеризации аценафтилена со стиролом ($r_1 = 3,81$, $r_2 = 0,33$) [6] и стильбеном ($r_1 = 5,38$, $r_2 = 0,027$) [7].

Как известно [1, 2, 8], при дегидрировании полиаценафтилена и других полимеров уже на начальной стадии процесса образуются блоки сопряжения из четырех-шести мономерных звеньев, что находится в связи с большей скоростью дегидрирования звеньев, расположенных рядом с образовавшимися двойными связями. Учитывая высокую скорость дегидрирования бутадиеновых звеньев, можно было ожидать, что наличие их в цепи приведет к увеличению общей скорости процесса дегидриро-

вания. Для изучения этого вопроса были выбраны два сополимера с содержанием бутадиена в полимере 6,6 и 38,5 мол. % (сополимеры I и II соответственно).

Расчет по методу, предложенному в работе [9], показал, что сополимер I состоит из больших блоков аценафтилена и преимущественно единичных звеньев бутадиена (вероятность такого распределения бутадиена составляет 91%). В сополимере II наряду с единичными звеньями бута-

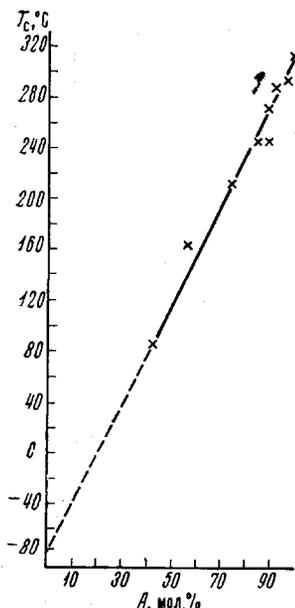


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость T_g сополимеров аценафтилена с бутадиеном от их мольного состава (A), определенного по ИК-спектрам

Рис. 2. Кинетика дегидрирования хлоранидом сополимеров аценафтилена с бутадиеном:

1 — сополимер I (93,4 мол. % аценафтилена, 6,6 мол. % бутадиена), 2 — сополимер II (61,5 мол. % аценафтилена, 38,5 мол. % бутадиена), 3 — полиаценафтилен; концентрация полимера 2 вес. %; концентрация хлоранида 110 мол. % (в расчете на мономерные звенья сополимера)

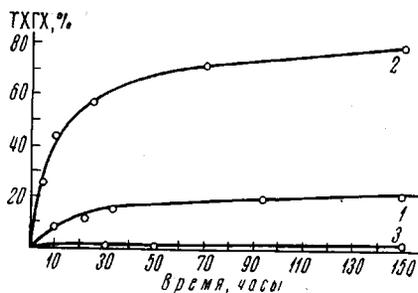


Рис. 2

диена (вероятность распределения — 39%) содержится значительное количество блоков, состоящих из двух — трех бутадиеновых звеньев (вероятность такого распределения — 45%). Часть бутадиена в этом сополимере может находиться в виде более длинных блоков — до пяти — шести бутадиеновых звеньев (вероятность существования таких структур — 14%).

Изучение кинетики процесса дегидрирования сополимеров хлоранидом (рис. 2) показало, что введение в сополимер даже единичных звеньев бутадиена (когда звено бутадиена заключено между двумя звеньями аценафтилена) значительно повышает скорость дегидрирования при 140° (сополимер I). Еще более заметно увеличение скорости процесса дегидрирования сополимера II. Это означает, что процесс дегидрирования бутадиеновых звеньев сопровождается ускорением дегидрирования расположенных рядом звеньев аценафтилена.

Дегидрированный на 22% сополимер I представляет собой легко растворимое в органических растворителях порошкообразное вещество светло-коричневого цвета. Дегидрированные образцы сополимера II в зависимости от глубины дегидрирования меняют окраску от темно-коричневой до черной, по-видимому, вследствие образования в них поливиниленовых фрагментов. Однако эти полисопряженные полимеры сохраняют растворимость в бензоле и хлорбензоле до глубины дегидрирования 60%. При большей глубине дегидрирования (70—80%) полисопряженный полимер становится частично нерастворимым в этих растворителях.

Содержание парамагнитных частиц в дегидрированных сополимерах I и II составляет $3,49 \cdot 10^{18}$ и $3,09 \cdot 10^{20}$ пмч/г соответственно.

Изучение термостабильности сополимеров I и II на дериватографе показывает, что температура начала разложения таких сополимеров практически не отличается от температуры начала разложения полиацетилена ($\sim 340^\circ$).

Выводы

1. Изучена сополимеризация аценафтилена (M_1) с бутадиеном (M_2). Рассчитаны константы сополимеризации этих мономеров ($r_1 = 1,50$ и $r_2 = 0,48$).

2. Изучен процесс дегидрирования сополимеров аценафтилена с бутадиеном хлоранилом. Показано, что введение в полимер звеньев бутадие-на значительно ускоряет процесс дегидрирования и позволяет понизить температуру дегидрирования со 180 до 140° . Показана возможность получения растворимых в органических растворителях полисопряженных полимеров.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
АН СССР

Поступила в редакцию
26 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Ф. Гавриленко, Н. Н. Стефановская, М. П. Тетерина, Н. А. Шиманко, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 606.
2. Н. Н. Стефановская, И. Ф. Гавриленко, И. Н. Маркевич, В. Л. Шмонина, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2355.
3. А. П. Александров, Ю. С. Лазуркин, Докл. АН СССР, 43, 396, 1944.
4. M. Fineman, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 269, 1950.
5. Цурута Тейдзи, Реакции получения синтетических полимеров, Госхимиздат, 1963, стр. 82.
6. K. Ueberreiter, K. Knull, Z. phys. Chem., 12, 303, 1957.
7. В. Д. Безуглый, Т. А. Алексеев, А. И. Шепелева, М. И. Дмитриевская, Высокомолек. соед. Б9, 212, 1969.
8. Т. Г. Самедова, И. Ф. Гавриленко, Г. П. Карпачева, Б. Э. Давыдов, Н. Н. Стефановская, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 682.
9. Л. Гиндин, А. Абкин, С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1269, 1947.

УДК 541.64 : 542.952/.954

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ АНТИОКСИДАНТА НА ЕГО ЭФФЕКТИВНОСТЬ

В. К. Беляков, И. А. Михайлоццо, С. В. Виноградов

В последнее время в полимерной химии развивается направление, связанное с использованием высокомолекулярных и полимерных стабилизаторов как менее летучих в процессе переработки полимерных материалов в изделия [1, 2]. Вместе с тем, того же эффекта можно достигнуть несколько иным способом: химическим связыванием молекул антиоксиданта с молекулами полимера. Однако существует мнение [3], что достижение высокой стабилизирующей способности антиоксиданта связано с необходимостью его высокой подвижности. При этом молекулы антиоксиданта, диффундируя в среде макромолекул, блокируют перекисные радикалы. Отсюда следует, что химическое присоединение стабилизатора к макромолекуле должно понижать его эффективность вследствие ограничения его подвижности, это особенно касается жесткоцепных полимеров, таких как, например, целлюлоза и ее производные.

На наш взгляд, это не совсем так. Действительно, при деструкции полимеров часто имеет место статистическое распределение реакционных центров, т. е. мест разрыва макромолекул с образованием свободных радикалов. Время жизни радикала, способного вести цепь, ограничено, так