

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛТОЛУОЛА
С ИНДЕНОМ**

**Г. Д. Баллова, М. М. Котон, С. Г. Любецкий,
Е. И. Егорова, Г. П. Фраткина**

В процессе изучения кинетики гомополимеризации винилтолуола (ВТ) нами было установлено, что небольшие концентрации примесей, образующихся при синтезе винилтолуола различными методами [1], оказывают существенное влияние на скорость реакции и молекулярный вес полимера.

Таблица 1

Данные хроматографического анализа ВТ, синтезированного различными методами (%)

Вещество	Мономер из ацетилена и толуола		Мономер из параллельдегида и толуола		Мономер из этилена и толуола			
	Образцы							
	21	22	23	11	12	1		
Винилтолуол	99,711	99,640	99,908	99,830	99,965	99,545	99,899	
Толуол	0,022	0,011	0,005	0,015	0,001	—	—	
Ксиол	—	—	0,007	0,008	0,016	—	—	
o-Этилтолуол	0,004	0,166	0,010	0,022	0,008	0,031	—	
m- и n-Этилтолуол	0,005	0,170	0,04	0,010	0,005	0,424	0,101	
Псевдокумол	0,03	0,013	0,03	0,005	0,005	Следы	—	
Инден	0,117	—	—	—	—	—	—	
Винилксилол	0,035	—	—	0,110	—	Следы	—	
Диэтилтолуол	0,011	—	—	—	—	—	—	
Дивинилтолуол	0,025	—	—	—	—	—	—	
Толуилальдегид	0,019	—	—	—	—	—	—	
Неизвестная примесь	0,021	—	—	—	—	—	—	

Таблица 2

Состав исходной мономерной смеси и сополимера при сополимеризации винилтолуола (M_1) и индена (M_2) (90°, инициатор — перекись бензоила $9,27 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Состав, мол. %		сополимера		Продолжительность опыта, часы	Степень превращения, %
M_1	M_2	m_1	m_2		
—	100	—	100	12,5	4,9
24,8	75,2	62,5	37,5	12,5	7,8
49,6	50,4	86,5	13,5	1,5	9,0
75,1	24,9	95,8	4,2	0,5	8,3
100	—	100	—	1,0	25,5

Тщательный хроматографический анализ мономера (табл. 1) показал, что одной из основных примесей наряду с толуолом, ксиолом, o- и m-этилтолуолом, псевдокумолом, винилксилолом, диэтилтолуолом, толуилальдегидом, дивинилтолуолом является инден.

Известно, что инден способен к гомополимеризации с раскрытием двойной связи пятичленного цикла как под воздействием инициаторов радикального типа, так и ионных возбудителей [2]. Однако сополимеризация индена с виниларomaticкими соединениями и его роль в качестве сомономера и агента переноса цепи до сих пор не были изучены.

Цель данной работы — выяснение основных характеристик процесса сополимеризации винилтолуола с инденом и исследование свойств полученных продуктов. При этом, на основании представлений о структуре и

реакционной способности радикалов, образующихся из индена при раскрытии двойной связи пятичленного цикла в случае сополимеризации и при отщеплении водородного атома при реакции передачи цепи, можно ожидать существенного различия в его влиянии на скорость процесса и степень полимеризации винилтолуола. Очевидно, что в реакциях переноса цепи

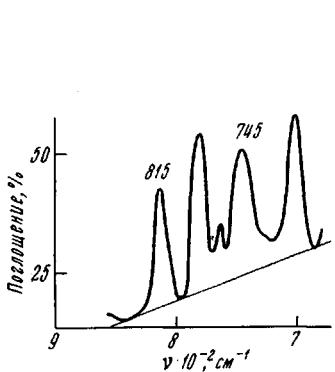


Рис. 1. ИК-спектр сополимера ВТ, содержащего 30% индена

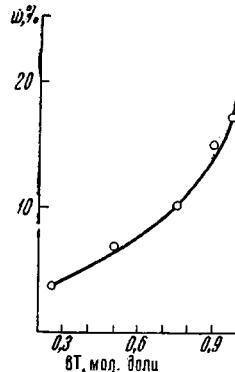


Рис. 2. Зависимость скорости сополимеризации w ВТ с инденом от состава мономерной смеси

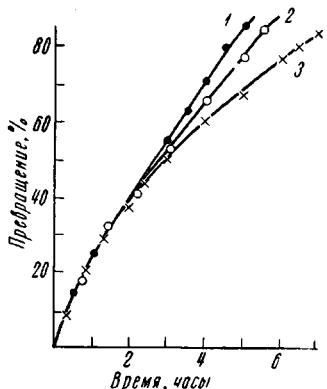


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации ВТ в присутствии 0,00927 моль/л перекиси бензоила при 90°:

1 — 100% ВТ; 2 — 99,95% ВТ + + 0,05% индена; 3 — 99,8% ВТ + + 0,2% индена

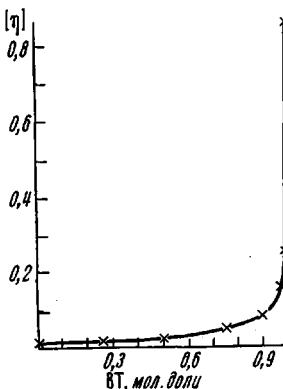
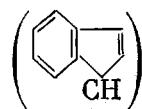


Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости сополимера от содержания индена в мономерной смеси

следует ожидать образования радикала аллильного типа



с соответствующим замедляющим эффектом [3]. При сополимеризации радикал индена $\left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R} \end{array} \right)$ должен обладать относительно большей активностью, что соответственно отразится на ходе процесса.

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов использовали ВТ, синтезированный из толуола и этилена, состава 65% *мета*- и 35% *пара*-изомера. Содержание ВТ — 99,899% (хроматографический анализ с точностью до 0,001%); инден очищали трехкратной перегонкой в вакууме.

В работе использовали фракцию, отбираемую при остаточном давлении 4—5 мм и 48°. Физические константы продукта соответствовали литературным данным [4] (даны в скобках); n_d^{20} 1,5756 (n_d^{20} 1,5756); $T_{кип} = 182^\circ$ ($181,6^\circ$), d_{20}^4 0,9960 (d_{20}^4 0,9962).

Реакцию сополимеризации проводили в массе при инициировании перекисью бензоила, концентрация $9,27 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Для оценки скорости процесса использовали дилатометрический метод [5]. Температура реакции $90,0 \pm 0,1^\circ$.

Полученные продукты подвергали многократному переосаждению из бензольного раствора в спирт с последующим высушиванием в вакууме до постоянного веса.

Состав продуктов определяли методом ИК-спектров поглощения. Для определения состава в качестве аналитических использовали полосы поглощения полииндена (745 см^{-1}) и поливинилтолуола (815 см^{-1}), характеризующие соответственно вне-плоскостные деформационные колебания СН-групп бензольного кольца 1,2- и 1,4-дизамещенных производных бензола [6, 7].

Метод определения основан на измерении отношения оптических плотностей указанных полос поглощения, зависящего от содержания индена в полученных сополимерах. Градуированная зависимость изменения отношения оптических плотностей D_{745}/D_{815} от содержания индена получена для искусственных смесей, содержащих различное количество полииндена и поливинилтолуола. На рис. 1 приведен ИК-спектр синтезированного продукта, содержащего 30% индена. Отсчет оптических плотностей полос поглощения производили от соответствующих базовых линий. Измеряемая оптическая плотность полосы поглощения поливинилтолуола 815 см^{-1} , характерная только для *пара*-замещения, отражает полное содержание ВТ в сополимере, так как изомерный состав ВТ в процессе сополимеризации остается неизменным.

Результаты анализа продуктов представлены в табл. 2.

Результаты и их обсуждение

Константы сополимеризации ВТ с инденом, рассчитанные с учетом малой глубины превращения по дифференциальному уравнению Майо — Льюиса [8] и методом пересекающихся прямых [9], имеют следующие значения: $r_1 = 8,5 \pm 0,05$ и $r_2 = 0,35 \pm 0,01$.

Полученные величины констант сополимеризации, отражающие значительное различие в реакционной способности ВТ и индена, позволяют объяснить наблюдавшееся нами ранее резкое влияние небольших примесей индена на скорость полимеризации ВТ, так как в процессе сополимеризации вступление в цепь индена оказывает определенное замедляющее влияние на ход процесса. Это подтверждают результаты изучения зависимости скорости сополимеризации от состава мономерной смеси для изученной системы (рис. 2). Таким образом, инден проявляет свойства слабого ингибитора, добавление которого в количестве $\sim 2,5\%$ существенно понижает скорость полимеризации. При добавлении малых количеств индена (порядка 0,1%) к ВТ эффект ингибирования становится чрезвычайно малым, однако с увеличением глубины превращения он усиливается (рис. 3). Это можно объяснить тем, что ингибирующая активность слабых ингибиторов при уменьшении концентрации мономера существенно зависит также от вязкости среды [10]. Если в среде с низкой вязкостью скорости процессов бимолекулярного обрыва между макрорадикалами и обрыва на ингибиторе соизмеримы, то в среде с высокой вязкостью, когда бимолекулярным обрывом между макрорадикалами можно пренебречь, роль реакции обрыва на ингибиторе становится преобладающей. Из данных о зависимости характеристической вязкости сополимера от содержания индена (рис. 4), видно, что введение индена в количестве более 0,1 вес.% существенно понижает молекулярный вес поливинилтолуола и соответственно ухудшает механические свойства полимера. Из этих данных следует, что для устранения влияния индена на кинетику полимеризации ВТ и физико-механические свойства полимера содержание индена в ВТ не должно превышать 0,05—0,1%.

Выводы

1. Изучена инициированная полимеризация винилтолуола (ВТ) в присутствии индена и установлено, что последний участвует в реакции в качестве сомономера. Константы сополимеризации ВТ с инденом $r_1 = 8,5 \pm 0,05$ и $r_2 = 0,35 \pm 0,01$ соответственно.

2. Изучена зависимость скорости сополимеризации от состава мономерной смеси для системы ВТ — инден и показано заметное замедляющее действие индена на ход превращения.

Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
24 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

- Г. Д. Баллова, К. А. Сивогракова, Е. И. Егорова, В. Г. Телегин. Пласт. массы, 1968, № 2, 20.
- H. Schmid, V. Gutman, J. Polymer Sci., 3, 325, 1948; S. W. Breitenbach, A. Schindler, Monatsch. Chem., 83, 271, 1952; W. Brause, H. O. Heinze, Kautshuk und Gummi, 11, 160, 1958.
- P. D. Bartlett, R. Alshüll, J. Amer. Chem. Soc., 67, 812, 1945.
- А. М. Носков, З. И. Носкова, Ж. прикл. спектроскопии, 8, 474, 1968.
- E. M. Morris, A. G. Parts, Polymer, 8, 443, 1967.
- В. Вест, Применение спектроскопии в химии, Изд-во иностр. лит., 1959.
- А. М. Носков, Ж. прикл. спектроскопии, 10, 608, 1969.
- F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 67, 774, 1945.
- F. R. Mayo, G. Walling, Chem. Revs, 46, 191, 1950.
- Г. П. Гладышев, С. Р. Рафиков, И. В. Чурбакова, Докл. АН СССР, 165, 133, 1965.

УДК 541.64:56.678.43/44

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ И СПОСОБНОСТЬ ИХ К РЕАКЦИЯМ СПИВАНИЯ

Н. Д. Захаров, А. Н. Рябова, О. Ф. Водомерова

Ранее было показано, что процесс термовулканизации [1] и структурирования серусодержащими системами [2] бутадиен-нитрильных каучуков ускоряется с увеличением содержания в полимере нитрильных звеньев. Это явление было объяснено участием в реакции спивания водорода третичных атомов углерода, соседних с электроноакцепторными нитрильными группами, обеспечивающими повышенную подвижность атомов водорода.

Представляло интерес проверить высказанное предположение. В данной работе эту проверку осуществляли путем изучения взаимодействия ди-2-бензотиазидисульфида (альтакса) с бутадиен-нитрильными сополимерами с различными соотношением звеньев бутадиена и нитрила акриловой кислоты. Кроме того, исследовали также конденсацию низкомолекулярных моделей звеньев нитрильного каучука с некоторыми вулканизующими системами.

Известно [3, 4], что образующиеся при распаде альтакса радикалы RS^\cdot отрывают подвижный водород молекулярных цепей каучука, превращаясь в 2-меркаптобензотиазол (каптакс); одновременно происходит спшивание каучука. При использовании альтакса для вулканизации каучуков различного строения по кинетике образования поперечных связей и количеству образующегося каптакса можно судить о различиях в реакционно-способности полимеров и относительном содержании в них подвижных атомов водорода [4].