

Показано, что разложение ароматических ядер, как и следовало ожидать, происходит при значительно более высокой температуре, чем отщепление водорода, причем последовательность кривых интенсивности выделения метана сохраняется в том же порядке, что и для кривых выделения водорода (см. рис. 1, 2).

Выводы

1. Показано, что с ростом числа бензольных ядер в молекуле углеводорода температура начала разложения понижается, что, очевидно, связано с увеличением возможностей различного рода реакций конденсации.

2. По сравнению с углеводородами бензольного ряда полифенилен начинает разлагаться значительно раньше, что можно объяснить рядом причин: большим молекулярным весом полимера по сравнению с углеводородами, частичной нерегулярностью его строения, а также наличием остаточного хлора и возможных примесей.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. C. R. Kinney, The chemistry of Petroleum Hydrocarbons, vol. II, N 1, 1954, p. 114.
2. J. H. Freeman, L. W. Frost, G. M. Bowege, E. J. Traupog, S. P. E. Transactions, 1965, 75.
3. S. S. Hirsch, M. R. Liliquist, J. Appl. Polymer Sci., 11, 305, 1967.
4. J. B. Jones, E. A. McElhill, J. O. Smith, J. Chem. Engng Data, 7, 277, 1962.
5. Ю. Г. Севастьянов, Л. А. Буланов, А. П. Смирнов-Аверин, Е. П. Каплан, О. М. Недедов, А. П. Чельцова, А. Д. Петров, Атомная энергия, 14, 555, 1963.
6. M. Clerge, Comm. Energie At (France) Rappi C. E. A. R.—2386, 1964, p. 69.
7. M. Lutz, Compt. rend., 259, 1841, 1964.
8. J. E. Collin, Accession 17941 Rept. NEMP 2114e Avaie A. E. C. 1964, p. 14.
9. L. B. Leatts Ir., D. N. Hess, H. F. McDuffic, U. S. At Energy Comm. OPNZ—3602, 1964, p. 45.
10. M. T. Raupeney Ir. and L. B. Leatts, U. S. At. Energy Comm. TY D-7641, 189, 1962.
11. J. Gasimann, J. M. Raygoza, Helv. chim. acta, 45, 1563, 1962.
12. By H. France, I. M. Heilborn, D. H. Hey, J. Chem. Soc., 1938, 1370.
13. F. Ullmann, G. M. Meyer, Liebigs Ann. Chem., 332, 52, 1904.
14. P. Kovacic, F. W. Koch, J. Organ. Chem., 28, 1864, 1963.

УДК 678.13/541.6

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЦИЛОКСИАЛКАДИЕНОВ СО СТИРОЛОМ И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

К. А. Макаров, Г. М. Томашевская, А. Ф. Николаев

Сополимеризация ацилоксиалкадиенов до настоящего времени почти не исследовалась. В литературе имеются лишь качественные данные по полимеризации ацилоксибутадиенов [1].

Цель настоящей работы — изучение сополимеризации 1-ацетоксибутадиена (1-АцБ), 2-ацетоксибутадиена (2-АцБ) и 2-ацетокси-3-метилбутадиена (2-Ац-3-МБ) со стиролом (Ст) и метилметакрилатом (ММА) и исследование свойств полученных материалов.

Экспериментальная часть

1-АцБ, 2-АцБ и 2-Ац-3-МБ были получены по описанным методикам и имели показатели чистых веществ [1—3].

Ст и ММА перед использованием очищали обычными методами.

Сополимеризацию смеси мономеров проводили в растворе этилбензола (30 вес.% от суммарного количества мономеров) в присутствии 0,5 вес.% динитрила азоизомасляной кислоты при $70 \pm 0,1^\circ$. Сополимеры с Ст и ММА очищали переосаждением в спирт

Таблица 1

**Константы сополимеризации ацилоксиалкадиенов
со Ст и ММА**

M_1	M_2	r_1	r_2	Q	e
1-АцБ	Ст	1,55	0,35	1,5	—0,04
	ММА	0,88	0,45		
2-АцБ	Ст	2,5	0,3	2,16	—0,266
	ММА	1,9	0,4		
2-Ац-3-МБ	Ст	1,9	0,5	1,80	—0,7
	ММА	1,35	0,6		

из растворов в ацетоне и в четыреххлористом углероде соответственно и сушили до постоянного веса в вакууме при 40° .

Процесс статистической сополимеризации исследовали методом хроматографического анализа [4]. При определении констант сополимеризации для получения более надежных результатов и сокращения времени операций нами были разработаны программы машинной обработки кинетических кривых, полученных в результате хроматографического анализа сополимеризации. При разработке этих программ были использованы преимущества хроматографического метода — возможность вычисления состава сополимеров в любой момент реакции. Это позволило экспериментальные данные для ЭВМ представить в виде зависимости $M_2 = f(M_1)$. При использовании этой зависимости были составлены на АЛГОЛе программы расчета констант сополимеризации. Одна программа основана на применении метода Файнемана—Росса для всех кинетических кривых, полученных из различных исходных соотношений мономеров. Вторая программа соответствует применению метода Майо — Льюиса для конечных участков всех кинетических кривых.

В табл. 1 приведены совпадающие значения констант, рассчитанные по этим программам. Значения Q и e (схема Алфея—Прайса) вычислены при использовании Q Ст, равного 1, и e Ст, равного —0,8.

Структуру полученных сополимеров изучали методом ИК-спектроскопии. На рисунке приведены спектры всех сополимеров, полученных при исходном соотношении мономеров 1 : 1 и конверсии 20%. Во всех спектрах присутствуют полосы 1750 cm^{-1} , соответствующие колебаниям $\text{C}=\text{O}$ в ацетатной группе, и широкая полоса 1200 cm^{-1} , характерная для колебания сложноэфирного кислорода, что указывает на присутствие ацетоксигрупп, а абсорбционные пики в области 1606 , 1495 , 1030 и 906 cm^{-1} в сополимерах с Ст и 1720 cm^{-1} в сополимерах с ММА указывают на присутствие стирольных и метилметакрилатных звеньев соответственно. Присутствие полос 1680 cm^{-1} — валентные колебания несопряженной двойной связи, 3010 cm^{-1} (в спектрах 2-АцБ и 2-Ац-3-МБ) — валентные колебания $\text{C}=\text{C}$ -группы, 965 cm^{-1} — внеплоскостные деформационные колебания $\text{HC}=\text{CH}$ -группы (для 1-АцБ) и отсутствие полос валентных (3075 — 3095 cm^{-1}) и внеплоскостных (885 — 895 cm^{-1}) колебаний метиленовой группы позволяют предположить преимущественную сополимеризацию в положении 1,4.

Обсуждение результатов

Как видно из результатов спектрального анализа, сополимеризация ацилоксиалкадиенов независимо от положения заместителя протекает преимущественно в положении 1—4. Необычный характер присоединения в случае однозамещенных [5] наблюдали также японские авторы для

ИК-спектры сополимеров ацилоксиалкадиенов со стиролом и метилметакрилатом:

a — 1-АцБ со Ст, *б* — 1-АцБ с ММА, *в* — 2-АцБ со Ст, *г* — 2-АцБ с ММА, *д* — 2-Ац-3-МБ со Ст, *е* — 2-Ац-3-МБ с ММА

1-фталымидобутадиена и 1-сукцинимидобутадиена [6]. Наличие 1—4 полимеризации для различных по объему заместителей, очевидно, не является следствием одних стерических влияний заместителей. Причины этого явления лежат, на наш взгляд, в различной конфигурации *цис*- и *транс*-изомеров и заместителей. В пользу этого говорит присутствие в 1-АцБ почти эквимолекулярных количеств *цис*- и *транс*-изомеров, а также данные о возможности влияния *цис*- и *транс*-положений замещающей группировки в элементосодержащих алкадиенах на их реакционную способность [7].

На основании литературных данных [6, 8] и найденных нами констант сополимеризации рассчитаны донорноакцепторные инкременты x' ацетоксигруппы для ацетоксибутадиена и заместителей для некоторых элементосодержащих диенов (табл. 2). Из таблицы следует, что влияние природы заместителя на поляризацию переходного состояния для диеновых мономеров аналогично этому влиянию для виниловых мономеров [9], и в зависимости от природы элемента заместителя активность этих непредельных

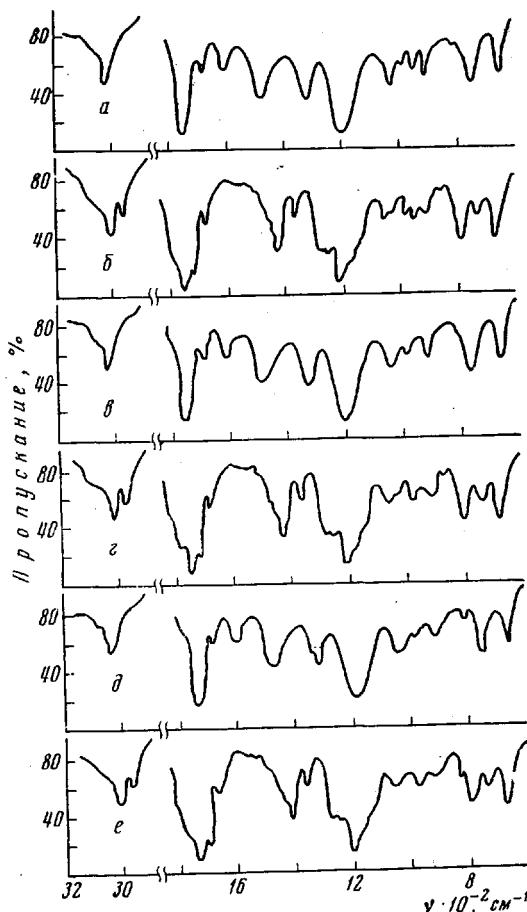


Таблица 2
Донорно-акцепторные инкременты для мономеров

Система	x'	Q
1-Ацетоксибутадиен-1,3 — Ст	0,37	1,50
2-Ацетоксибутадиен-1,3 — Ст	0,25	2,46
1-Фталымидобутадиен-1,3 — Ст	0,40	1,57
2-Фталымидобутадиен-1,3 — Ст	0,35	5,0
2-Хлорбутадиен-1,3 — Ст	0,47	7,26

соединений убывает в ряду галогено-азото-кислородсодержащие мономеры.

Данные табл. 1 показывают, что ацилоксиалкадиены с бутадиеновым и изопреновым радикалами имеют примерно одинаковую реакционную способность, хотя изопрен активнее бутадиена ($Q_6 = 2,39$, $Q_i = 3,33$). Этот факт может быть объяснен либо явлением нивелирования влияния метильной группы введением ацетоксигруппы, либо некоторыми погреш-

ностями в определении значения Q , тем более, что энергия локализации для бутадиена и изопрена практически одинакова [10].

Сравнение влияния положения заместителя указывает на большую активность 2-АцБ по сравнению с 1-АцБ, что подтверждают литературные сведения о большей активности 2-замещенных по сравнению с 1-замещенными диенами [8].

Сравнение полученных констант ацилоксиалкадиенов (табл. 1) с соответствующими константами их винилового аналога винилацетата показывает увеличение активности при переходе от винильного к бутадиенильному радикалу в 60—80 раз, очевидно, за счет увеличения системы сопряжения исходного мономера и значительной стабилизации образующегося радикала.

Значительно большая активность ацилоксиалкадиенов по сравнению с сомономерами (табл. 1) указывает на возможность модификации свойств промышленных полистирола и полиметилметакрилата небольшими количествами исследуемых мономеров. Действительно, пленка, полученная из сополимера Ст с ацетоксибутадиеном при содержании последнего 15 вес. %, обладает относительным удлинением в 2 раза и адгезионными свойствами в 100 раз большими, чем у чистого полистирола.

Выводы

1. Синтезированы сополимеры 1-ацетоксибутадиена-1,3, 2-ацетоксибутадиена-1,3 и 2-ацетокси-3-метилбутадиена-1,3 со стиролом и метилметакрилатом. Доказано их строение. Рассчитаны константы сополимеризации.

2. Сополимеризационная способность 2-алкоксиалкадиенов больше, чем 1-замещенных. Сополимеризационная активность 2-замещенных диенов в зависимости от природы элемента заместителя падает в ряду галогено — азото — кислородсодержащие мономеры.

3. Замена бутадиенильного радикала изопреновым в ацилоксиалкадиенах незначительно меняет их реакционную способность при сополимеризации со стиролом и метилметакрилатом.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
28 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Клебанский, К. К. Чевычалова, Ж. органич. химии, 16, 1001, 1946.
2. P. Blance, Helv. chim. acta 1, 1, 1961.
3. H. I. Hagedeuer, Industr. and Engng Chem., 41, 2920, 1949.
4. К. А. Макаров, А. Ф. Николаев, Л. Н. Воробьев, Е. Сюда, Высокомолек. соед., A10, 757, 1968.
5. H. Mark, G. Whithby, High polymers, v. 1, N. Y., 1940.
6. A. Tegeda, K. Murgata, Bull. Chem. Soc., Japan, 39, 2494, 1966.
7. Т. Н. Тимофеева, Диссертация, 1970.
8. L. Young, J. Polymer Sci, 54, 411, 1961.
9. Х. С. Багдасарьян, Кинетика и катализ, 1, 503, 1960.
10. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966, стр. 279.