

Подставив в эти уравнения полученные значения констант сополимеризации при 20 и 75° и величины энергии активации гомополимеризации мономеров, находим энергии активации перекрестных реакций

$$E_{12} = 20,1 \pm 1; E_{21} = 14,1 \pm 0,7 \text{ ккал/моль.}$$

Выводы

1. Показано, что повышение температуры при сополимеризации бутадиена со стиролом в присутствии бутиллития в углеводородной среде приводит к незначительному сближению констант сополимеризации.

2. Оценены кажущиеся энергии активации перекрестных реакций.

Воронежский филиал
Всесоюзного научно-исследовательского
института синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
7 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Rubber and Plast Age, 42, 276, 1966.
2. R. Zelinski, C. W. Childers, Rubber Chem. and Technol., 41, 161, 1968.
3. Бутадиен-стирольные термоэластопласти, сополимеры и блок-сополимеры, ЦНИИ-Нефтехим, 1968.
4. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1296, 1947.
5. Ю. Я. Смирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 146, 368, 1962.
6. Т. Алfreй, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.

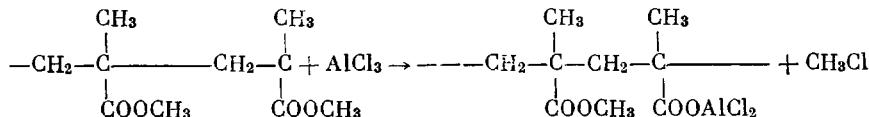
УДК 541.64 : 546.623

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С ХЛОРИСТЫМ АЛЮМИНИЕМ

*A. Е. Кулакова, Л. А. Герштейн, Е. Н. Зильберман,
Т. С. Ястребова*

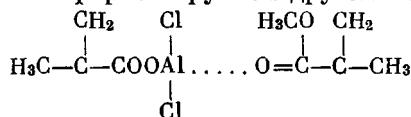
При взаимодействии сложных эфиров с хлористым алюминием образуются алюминиевые соли карбоновых кислот и выделяются галогеналканы [1, 2]. В настоящей работе эта реакция использована для модификации полимера с боковыми сложноэфирными группами — полиметилметакрилата (ПММА).

При нагревании до 130° и тщательном перемешивании смеси ПММА и хлористого алюминия наблюдается образование полимера, содержащего алюминий и хлор, и выделение хлористого метила. В ИК-спектре модифицированного полимера, содержащего алюминий (что соответствует соотношению звеньев MMA и метакрилатдихлорида алюминия равному 10 : 1) обнаруживается новая полоса в области 1630 cm^{-1} , которая относится к солевым группам типа — COOMe². Из сравнения данных анализа полимера, содержащего 2,6% AlCl₃, следует, что соотношение в нем алюминия и хлора составляет 1 : 2 соответственно (7,5% хлора), т. е. в реакции участвует один атом хлора из трех в молекуле хлористого алюминия. В случаях, когда модификация проводится на меньшую глубину, этого соотношения определить не удается ввиду малого количества хлора, содержание которого находится на грани ошибки определения. Взаимодействие ПММА с хлористым алюминием можно представить следующей схемой:



Аналогичная реакция известна для сложных эфиров незамещенных пизших кислот: этилацетат реагирует с хлористым алюминием с замещением лишь одного атома хлора [2].

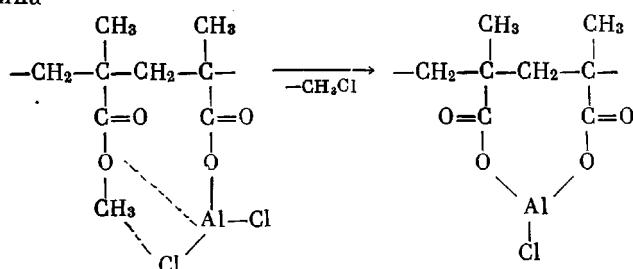
Полученный полимер лишь частично растворяется в обычных для ПММА органических растворителях. По данным элементарного анализа и ИК-спектроскопии растворимая фракция представляет собой непрореагировавший ПММА. Вязкость 0,5%-ного раствора этой фракции не отличается от вязкости исходного ПММА. В нерастворимой фракции содержание алюминия возрастает в ~ 3 раза. При этом в ИК-спектре нерастворимой фракции интенсивность полосы поглощения солевой группы (1630 cm^{-1}) заметно увеличивается. Потеря растворимости модифицированного ПММА, по-видимому, обусловлена межмолекулярным взаимодействием за счет комплексообразования между солевой группой одной макромолекулы и сложноэфирной группой другой макромолекулы [3]



Обращает на себя внимание, что при малой степени модификации (0,02% алюминия) получается полностью растворимый полимер.

Как следует из экспериментальных данных, температура стеклования модифицированного полимера практически не изменяется с появлением солевых групп. Вместе с тем, температура текучести модифицированного полимера возрастает по мере увеличения содержания алюминия в полимере, достигая 236° при наличии 0,52% алюминия в модифицированном полимере. Повышение температуры текучести полимера можно объяснить теми же причинами, которые приводят к потере растворимости, т. е. отмеченным выше межмолекулярным взаимодействием макроцепей.

Нами были исследованы некоторые другие свойства модифицированных полимеров. Было найдено, что модифицированный ПММА, содержащий 0,52% алюминия, более термостабилен, чем исходный. Так, при 250° в токе воздуха через 4 часа степень деполимеризации исходного ПММА составляла 67%, в то время как у модифицированного ПММА в этих условиях степень деполимеризации составляла 30%. Надо полагать, что деполимеризация ПММА, которая как известно, протекает по радикальному механизму, замедляется, вероятно, вследствие образования внутренней соли типа



Наличие таких циклических звеньев препятствует деполимеризации модифицированного ПММА с отщеплением мономера [4]. При 300° термостабильность модифицированного ПММА приближалась к термостабильности исходного ПММА.

В составе пиролизата, модифицированного ПММА, методом газожидкостной хроматографии, кроме мономера, были обнаружены хлористый метил и вода. Наличие в пиролизате хлористого метила можно объяснить реакцией групп $-\text{COO}-\text{AlCl}_2$ со сложноэфирными группами полимера с образованием групп $-(\text{COO})_2-\text{AlCl}$ и $-(\text{COO})_3\text{Al}$.

Из модифицированного полимера (0,06% алюминия) методом литья были получены прозрачные пластины. Результаты испытаний показали

некоторое повышение твердости материала с 10 до 13,8 кГ/мм²; прочность на удар этих пластин — 12,5 кГ·см/см². Кроме того, были исследованы электрические свойства полученных пластин. Оказалось, что пластины из модифицированного ПММА имеют удельное объемное электрическое сопротивление на три порядка ниже ($\rho_v = 10^{13}$ ом·см), чем у исходного ПММА ($\rho_v = 10^{16}$ ом·см).

Экспериментальная часть

В работе использовали свежеприготовленный хлористый алюминий и ПММА, полученный методом суспензионной полимеризации с удельной вязкостью 0,5%-ного раствора в бензоле 0,255.

Содержание алюминия в полимере определяли методом сжигания, хлора в модифицированном полимере — аргентометрически после кипячения навески полимера в 0,1 н. раствора едкого натра.

ИК-спектры продуктов получены на двухлучевом приборе UR-20 с использованием таблеток из КBr.

Термодеструкцию полимеров проводили в ампуле с пористым дном при поддуве воздуха со скоростью 2 мл/мин. Продукты термодеструкции конденсировали в последовательно соединенных ловушках, охлаждаемых смесью углекислоты с ацетоном.

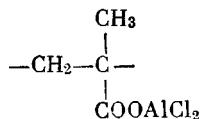
Хроматографический анализ осуществляли на приборе «Цвет-1» с детектором по теплопроводности, газ-носитель — гелий, неподвижные фазы: 1) полиэтиленгликольадипинат (20%), носитель — целит-545; 2) апиезон Z (20%), хромосорб W. Длина колонки 1 м, диаметр 4 мм. Идентификацию проводили по времени выхода и методом введения добавок чистых соединений с использованием обеих неподвижных фаз. Температура в термостате 100°, в испарителе 150°, скорость гелия 50 мл/мин.

Твердость литьевых образцов определяли по ГОСТ 4670-62. Удельную ударную вязкость литьевых образцов определяли по ГОСТ 4647-62.

Для получения ПММА с 2,6% алюминия в двухгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, соединенным с ловушкой, охлаждаемой смесью углекислоты и ацетона, помещали 100 г ПММА и 21,65 г хлористого алюминия. В течение 30 мин, смесь энергично перемешивали при комнатной температуре, а затем в течение 2 час. при 130°. Остывшую реакционную массу промывали подкисленной водой до исчезновения ионов алюминия в промывных водах (по качественной реакции на Al³⁺), а затем метанолом и сушили при 80° в вакууме до постоянного веса. Выход полимера 99 г. Для получения ПММА меньшей степени модификации навеска хлористого алюминия была меньше, прочие условия реакции сохраняли теми же.

Выводы

Изучено взаимодействие полиметилметакрилата с хлористым алюминием и показано, что при повышенных температурах протекает реакция с образованием полимера, содержащего звенья метакрилатдихлоридалюминия



Полученный полимер обладает повышенной термостабильностью и твердостью по сравнению с исходным полимером и пониженным удельным объемным электрическим сопротивлением.

Поступила в редакцию
21 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Добрянский, Ю. И. Корнилова, Сб. статей по общей химии, т. 1, 1953, стр. 320.
2. Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова, Н. К. Тайкова, Э. Г. Померанцева, Ж. общ. химии, 7, 262, 1971.
3. В. Б. Голубев, В. П. Зубов, Л. И. Балуев, Г. С. Наумов, В. А. Кабанов, В. А. Кагрин, Высокомол. соед., A11, 2689, 1969.
4. А. В. Рябов, Б. М. Калинушкин, Труды по химии и химич. технологий, Горький, 1966, вып. 1, стр. 45: вып. 2, стр. 205.