

При этом, как мы видели, степень конверсии по исходному мономеру уже у ПМФС-1 равна 100%.

Это явление можно объяснить тем, что в процессе полимеризации цис-изомера 1,3,5-триметил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксана на ранней стадии полимеризации, действительно, происходит перегруппировка шести-членного цикла в восьмичленный. Такая перегруппировка заканчивается уже через 1 час проведения реакции. Рост $[\eta]$, \bar{M}_w и \bar{M}_w/\bar{M}_n при продолжительности реакции 5 час. объясняется образованием макромолекул ПМФС за счет полимеризации перегруппированного мономера, сопровождаемой обратным процессом — деполимеризацией или межцепным обменом по схеме, предложенной для анионной полимеризации [6].

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Gold, J. Chem. Phys., 28, 91, 1958.
2. V. S. Nanda, J. Chem. Phys., 39, 1363, 1963.
3. V. S. Nanda, R. K. Jain, J. Polymer Sci., A2, 4583, 1964.
4. A. Miyake, W. H. Stockmayer, Makromolek. Chem., 88, 90, 1965.
5. W. H. Brown, M. Szwarc, Trans. Faraday Soc., 54, 416, 1958.
6. В. В. Иванов, А. А. Шагинян, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 7, 154, 1965.
7. Н. В. Перцова, К. А. Андрианов, И. И. Твердохлебова, С. А. Павлова, Высокомолек. соед., A12, 1001, 1970.
8. К. А. Андрианов, В. А. Темниковский, Л. М. Хананашвили, Н. А. Ляпина, Докл. АН СССР, 189, 311, 1969.

УДК 541.64:547.538.141

О РЕАКЦИИ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА С ДИИЗОПРОПЕНИЛБЕНЗОЛОМ

*А. С. Тевлина, В. В. Коршак, Л. Е. Фрумин,
Ю. В. Камнев*

Сополимеры стирола с диизопропенилбензолом (ДПБ) представляют интерес для синтеза на их основе ионообменных смол. Ранее была изучена сополимеризация стирола с *m*- и *n*-ДПБ и установлено, что эти мономеры чрезвычайно плохо полимеризуются по радикальному механизму, но достаточно активно вступают в реакцию сополимеризации со стиролом, образуя пространственные сополимеры [1].

Диизопропенилбензол, будучи аналогом α -метилстирола, как и другие соединения аллильного типа, обладает подвижными атомами водорода у α -углеродного атома и способен наряду с сополимеризацией принимать участие в реакциях передачи цепи [2, 3]. Ранее было показано, что сополимеризация различных мономеров с соединениями, содержащими аллильную группировку, приводит к получению сополимеров с небольшим молекулярным весом [4] из-за реакции передачи цепи, свойственной этим мономерам [5].

В настоящем сообщении приведены результаты исследования реакции передачи цепи при сополимеризации *m*- и *n*-изомеров ДПБ со стиролом.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. *n*-ДПБ выделяли из технического ДПБ вымораживанием при 0– -5° и дважды перекристаллизовывали из изопропанола. Получали белые серебристые пластинки, т. пл. 59–60° (лит. данные [6] т. пл. 61°).

m-ДПБ выделяли из оставшегося маточника ректификацией на лабораторной колонке ($d=40$, $h=1500$ мм) при 11 мм. Полученная бесцветная маслянистая жидкость имела т. кип. 98,3°/11 мм, n_D^{20} 1,5660 (лит. данные [7] т. кип. 120°/20).

Стирол очищали по известной методике [8] и затем перегоняли под вакуумом. Перекись бензоила (ПБ) дважды переосаждали водой из ацетона и сушили [9].

Разложение ПБ в среде ДПБ. В ампулу емкостью 15 мл помещали на веску ДПБ (10–15 г) и необходимое количество ПБ. Ампулы продували аргоном 2 часа, замораживали и откачивали до остаточного давления $1\cdot10^{-4}$ мм. Эти операции повторяли два-три раза до прекращения выделения пузырьков газа.

Откаченные ампулы запаивали и помещали в термостат с температурой $90\pm0,1^{\circ}$ на 2 часа. Затем ампулы вскрывали и продукты реакции исследовали с помощью хроматографа «Хром-2» с пламенно-ионизационным детектором. Разделение продуктов реакции проводили на Chromaton-N-AW-DMCS с 10% апизона N+0,5% полистиленгликольадипината в колонке 1700×4 мм при 80°. Содержимое ампул с *n*-ДПБ предварительно растворяли в 10–15 мл толуола. Идентификацию ликов производили по времени выхода индивидуальных компонентов.

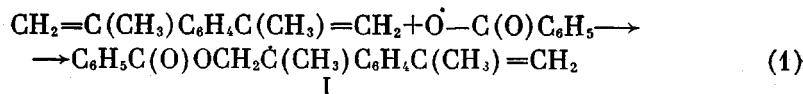
Полимеризация стирола в присутствии ДПБ. В ампулы помещали 10–15 г стирола и добавляли соответствующее количество ДПБ. Газы удаляли, как указано выше, ампулы запаивали и термостатировали при $80\pm0,1^{\circ}$ 2–6 час., после чего содержимое переносили в аппарат Сокслета и подвергали экстракции бензолом в течение 2–3 час. Выделенный полистирол дважды переосаждали в гептан, промывали горячим изопропанолом для удаления следов ДПБ и сушили в вакууме.

Молекулярный вес полистирола определяли вискозиметрически [10].

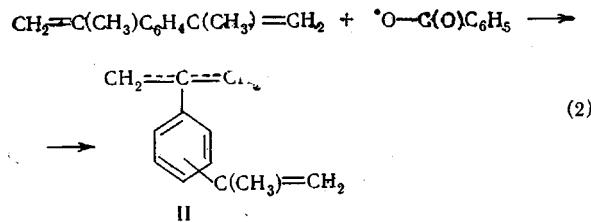
Бензойную кислоту (БК) определяли титрованием в бензole спиртовым раствором KOH [11].

Обсуждение результатов

Известно, что разложение ПБ при 60–90° и концентрации ее в растворе до 10 вес. % протекает в основном с образованием бензоат-радикалов [12]. Они могут взаимодействовать с ДПБ по двум основным направлениям: с присоединением по двойной связи и образованием активного радикала



и с отрывом атома водорода α -метильной группы с образованием БК.



Из рис. 1 видно, что разложение ПБ сопровождается значительным образованием БК, на что расходуется около 30% исходного количества ПБ (таблица). Выход БК мало зависит от концентрации ПБ в реакционной смеси и несколько увеличивается, когда реакция проводится в среде *m*-ДПБ. При разложении ПБ в α -метилстироле наблюдается такой же выход БК, как и при реакции с ДПБ, а в стироле образование БК почти не происходит. Из этого следует, что при разложении ПБ в ДПБ, как и в α -метилстироле, очень велика доля реакции (2), которая обусловлена высокой подвижностью атомов водорода метильной группы, находящейся в α -положении к двойной связи. В результате этой реакции образуется достаточно стабильный радикал II аллильного типа с делокализованным неспаренным

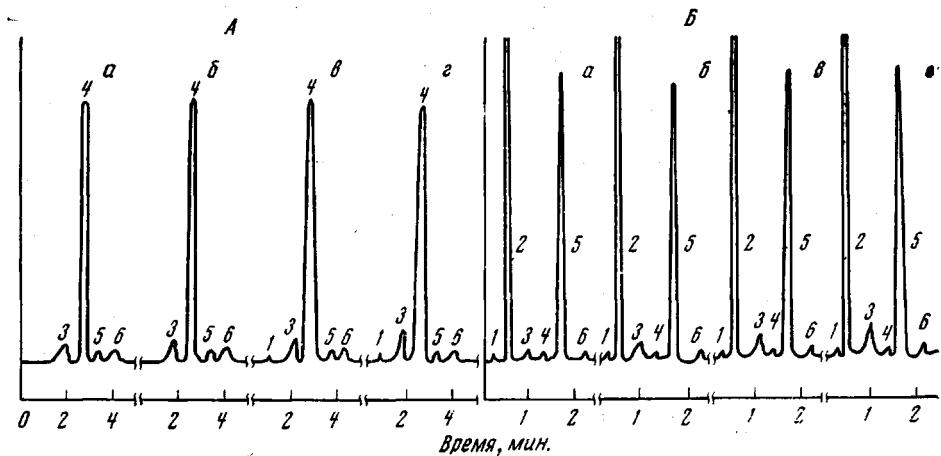


Рис. 1. Хроматограмма продуктов взаимодействия ПБ с *m*-ДПБ (A) и *n*-ДПБ (B):
1 — бензол, 2 — толуол, 3 — бензойная кислота, 4 — *m*-ДПБ, 5 — *n*-ДПБ, 6 — не идентифицирован; содержание ПБ в исходной смеси: вес. %: A: а — 0,948; б — 2,45; в — 3,50; г — 5,43; B: а — 1,045; б — 2,87; в — 4,31; г — 7,30

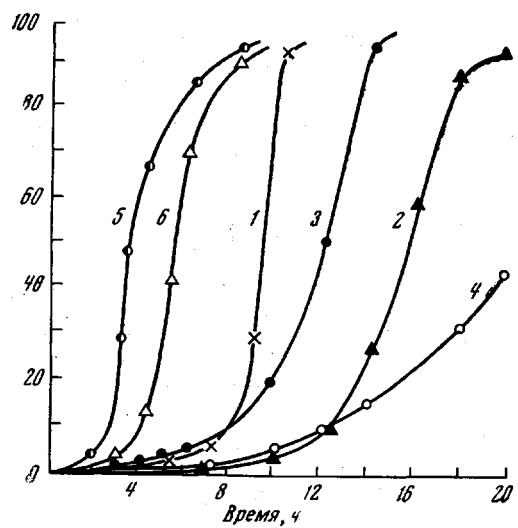


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость выхода полимеров (мол.%) от продолжительности полимеризации при 80°:

1 — 1% *n*-ДПБ; 2 — 10% *n*-ДПБ; 3 — 1% *m*-ДПБ; 4 — 10% *m*-ДПБ; 5 — 1% *n*-дивинилбензола;
6 — 1% *m*-ДВБ

Рис. 3. Зависимость $1/P$ от соотношения мономеров при сополимеризации стирола с изомерами ДПБ при 80°: 1 — *m*-ДПБ, 2 — *n*-ДПБ

электроном. Отмеченная нами ранее низкая активность как *m*-, так и *n*-ДПБ при гомополимеризации [1] объясняется, очевидно, протеканием процессов, аналогичных реакции (2).

Как следует из рис. 2, сополимеризация стирола с 1 мол. % дивинилбензола практически заканчивается за 4–5 час., тогда как реакция с *n*-ДПБ при тех же условиях продолжается 9,5–10, а с *m*-ДПБ — 18–19 час. Увеличение концентрации ДПБ до 10 мол. % (кривые 2 и 4) значительно увеличивают продолжительность реакции. Такая закономерность характерна для сополимеризации соединений аллильного типа и обусловлена протеканием реакции передачи цепи [3].

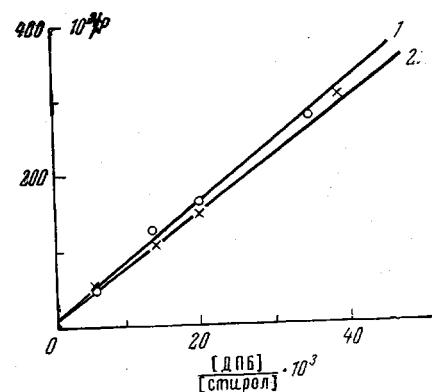


Рис. 3

Разложение перекиси бензоила в среде различных мономеров (100°, 2 часа)

Мономер	$[ПБ] \cdot 10^2, \text{моль/л}$	$[БК] \cdot 10^2, \text{моль/л}$
<i>m</i> -ДПБ	5,37	3,82
	14,5	10,4
	20,0	15,3
	31,0	23,9
<i>n</i> -ДПБ	5,98	3,51
	16,45	9,53
	24,7	14,5
	37,1	19,1
	41,8	26,2
<i>a</i> -Метилстирол	15,2	8,17
	24,2	13,4
	36,6	20,8
Стирол	7,15 42,6	Не обнаружено 1,16

В работе [4], где изучали реакции передачи цепи при сополимеризации стирола с аллильными соединениями, было показано, что для определения констант передачи цепи через такие сомономеры можно пользоваться уравнением Майо; определения, выполненные по уравнениям Багдасарьяна и Майо [12, 13], давали сходимые результаты. В условиях стационарного процесса при низких степенях превращения, когда изменением концентраций мономеров можно пренебречь, константы передачи цепи на ДПБ можно определить, воспользовавшись этим уравнением, записанным следующим образом:

$$\frac{1}{P} = \frac{k_m}{k_p} + \frac{1}{2}(1+\lambda) k_u^{1/2} \frac{k_0^{1/2}}{k_p} + C_s \frac{[S]}{[M_1]} = \frac{1}{P_0} + C_{M_2} \frac{[M_2]}{[M_1]},$$

где P и P_0 – степень полимеризации в присутствии и в отсутствие передатчика цепи, k_m , k_p , k_u , k_0 – константы скоростей реакции передачи цепи на мономер, роста, инициирования и обрыва; λ – доля полимерных радикалов, вступающих в реакцию диспропорционирования; C_s – константа передачи цепи через передатчик S ; C_{M_2} – константа передачи цепи через M_2 ; $[M_1]$, $[M_2]$ – концентрации стирола и ДПБ соответственно.

При этом, учитывая малую реакционную способность *m*- и *n*-ДПБ в реакциях сополимеризации со стиролом, изменением его концентрации в смеси мономеров при малых степенях превращения пренебрегали; пренебрегали также передачей цепи на полимер на ранней стадии реакции и принимали, что концевая группа растущего радикала имеет строение $\sim -\text{CH}_2 - \dot{\text{C}}\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$.

Константы передачи цепи на ДПБ определяли, исследуя зависимость степени полимеризации полистирола от концентрации дивинильного мономера в исходной смеси (рис. 3). Константы передачи цепи, рассчитанные с использованием метода наименьших квадратов, оказались равными для *m*-ДПБ $8,59 \cdot 10^{-2} \pm 1,5 \cdot 10^{-5}$ и для *n*-ДПБ $8,43 \cdot 10^{-2} \pm 3,6 \cdot 10^{-5}$, т. е. достаточно большими, практически равными и не зависящими от положения изопропенильных групп в бензольном кольце.

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

Поступила в редакцию
25 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Тевлина, Л. Е. Фрумин, В. В. Коршак, А. И. Кирилин, Т. И. Дедкова, Т. Н. Иванов, Высокомолек. соед., **B14**, 394, 1972.
2. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 218.
3. В. И. Володина, А. И. Тараков, С. С. Спасский, Успехи химии, **39**, 276, 1970.
4. А. Ф. Николаев, Н. В. Мейя, Г. А. Балаев. Высокомолек. соед., **7**, 2122, 1965.
5. А. П. Титов, И. А. Лившиц, Ж. общ. химии, **29**, 1605, 1959.

6. Англ. пат. 846616, РЖХим. 1961, 9Л143.
7. Ю. В. Митин, Ж. органич. химии, 28, 3302, 1958.
8. Е. Бладт, Мономеры, Изд-во иностр. лит., 1951.
9. В. Корножицкий, Органические перекиси, Изд-во иностр. лит., 1961.
10. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правиков, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Практическое руководство по определению молекулярных весов полимеров, «Химия», 1964.
11. И. Н. Быкова, Н. А. Казаряп, А. П. Крешков, Титрование в неводных средах, «Химия», 1967.
12. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд-во АН СССР, 1959.
13. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, т. 1, «Химия», 1965, стр. 207.

УДК 541.64:547.322

РАДИАЦИОННО-ИНИЦИИРОВАННАЯ ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛХЛОРИДА В ПРИСУТСТВИИ КАТИОНОГЕННЫХ ЭМУЛЬГАТОРОВ

*А. М. Смирнов, В. И. Луховицкий, Р. М. Поздеева,
В. Л. Карпов*

Детальное исследование эмульсионной полимеризации винилхлорида (ВХ) в присутствии катионогенных эмульгаторов представляет теоретический интерес с точки зрения влияния положительно заряженных поверхностно-активных веществ на кинетику гетерофазной полимеризации ВХ.

Методика эксперимента аналогична описанной в работе [1]. В качестве катионогенных эмульгаторов применяли цетилпиридинийхлорид (МРТУ 6-09-4211-67), цетилпиридинийбромид (ТУ 31-376-62, ЧССР), цетилтриметиламмонийбромид (ТУ-31-377-62, ЧССР), алкамон ОС-2 (смесь бензолосульфонатов метилдиэтиламинометильных производных диэтиленгликоловых эфиров высших жирных спиртов). Изучение кинетики полимеризации проводили в широком диапазоне концентраций эмульгатора.

Из рис. 1, а видно, что при концентрациях эмульгатора ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ), кинетические кривые имеют три участка, которые, как и для анионогенных эмульгаторов, отражают

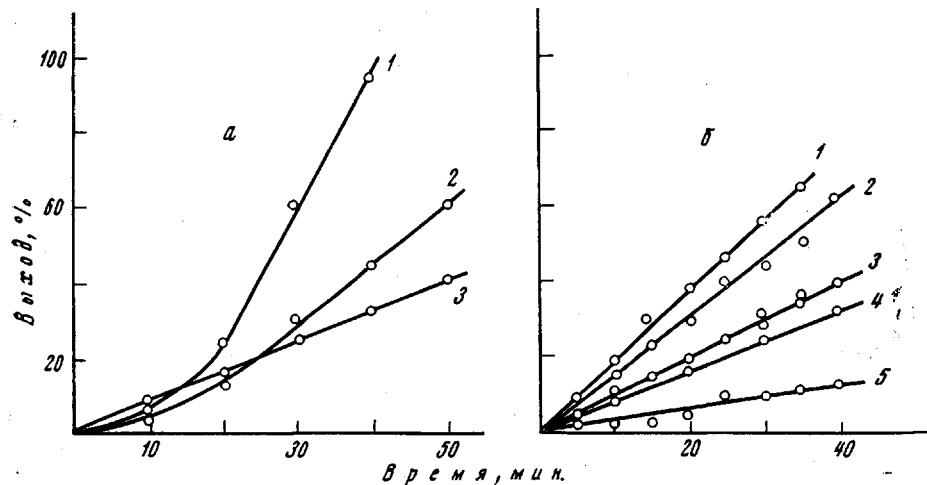


Рис. 1. Зависимость выхода полимера от времени облучения при различных концентрациях эмульгаторов:

а: цетилпиридинийхлорид, цетилпиридинийбромид, цетилтриметиламмонийбромид с концентрациями: 1—0,01, 2—0,1, 3—1 вес. %; б: цетилпиридинийхлорид с концентрациями: 1—5, 2—3, 3—2, 4—1 и 5—0 вес. %