

Выводы

1. Рост высокоэластического модуля сдвига и предела текучести стеклообразного B_2O_3 , прошедшего термообработку в области III, свидетельствует о протекании процессов структурирования при температурах этой области.

2. Процессы структурирования неорганических стекол, протекающие в области высокоэластического состояния, являются причиной аномалии деформационных свойств стекол, обнаруженной Козловской и Келером.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
30 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Тарасов, Новые вопросы физики стекла, Стройиздат, 1959.
2. Г. М. Бартенев, Строение и механические свойства неорганических стекол, Стройиздат, 1966.
3. Г. Роусон, Неорганические стеклообразующие системы, изд-во «Мир», 1970.
4. А. А. Аппен, Химия стекла, изд-во «Химия», 1970.
5. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
6. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 530, 1949.
7. Э. К. Келер, Е. М. Козловская, Докл. АН СССР, 116, 221, 1957.
8. Е. М. Козловская, Стеклообразное состояние, Изд-во АН СССР, 1960, стр. 378.
9. Г. М. Бартенев, А. С. Еремеева, Высокомолек. соед., 2, 508, 1845, 1960; 3, 740, 1961.
10. Г. М. Бартенев, А. С. Еремеева, Коллоидн. ж., 21, 249, 1959.
11. А. С. Еремеева, Г. М. Бартенев, Стеклообразное состояние, изд-во «Наука», 1965, стр. 416.
12. Г. М. Бартенев, Г. Д. Абросимова, Д. Д. Фролов, Заводск. лаб., 35, 232, 1969.
13. F. Dachille, R. Roy, J. Amer. Chem. Soc., 42, 78, 1959.
14. I. D. Mackenzie, W. F. Claussen, J. Amer. Chem. Soc., 44, 79, 1961.

УДК 541.64:547.87

ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ СИММЕТРИЧНЫЙ ТРИАЗИНОВЫЙ ЦИКЛ

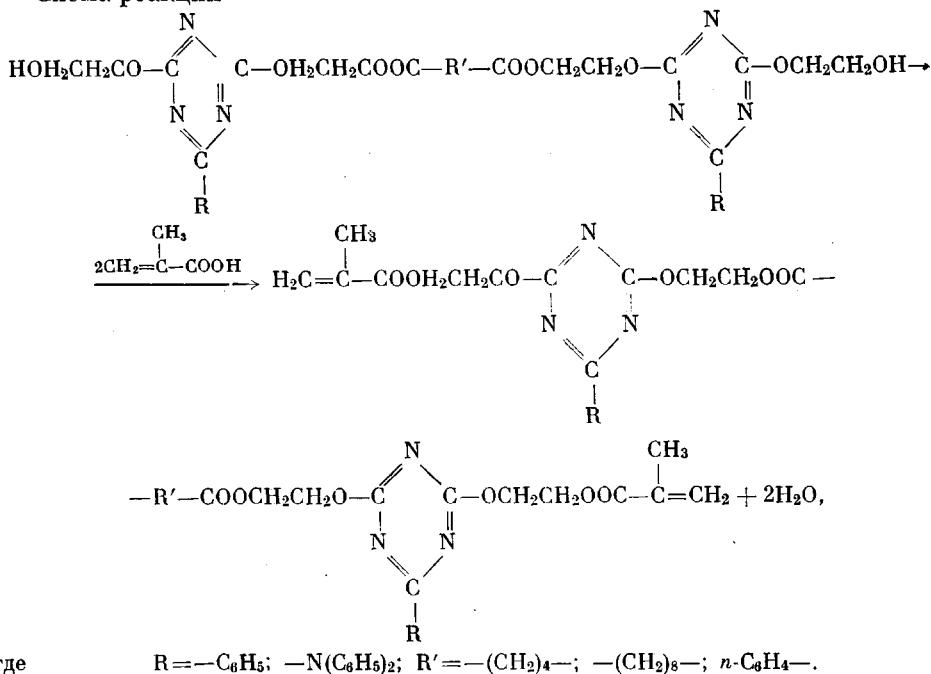
Д. Ф. Кутепов, С. А. Гласко

В настоящее время промышленность выпускает олигоэфиракрилатные смолы различных марок, например ТГМ-3, МГФ-9 и др. Однако существенным недостатком полимеров на основе этих смол является их сравнительно невысокая термостойкость. Известно [1], что введение в полимерную цепь симметричного триазинового цикла значительно повышает термостойкость полимеров.

Целью настоящей работы является исследование реакций получения олигоэфиракрилатов (ОЭА), содержащих симметричный триазиновый цикл и изучение их свойств.

ОЭА синтезировали ступенчатой конденсационной теломеризацией [2] в среде *o*-ксилола с применением в качестве катализатора *n*-толуолсульфокислоты (*n*-TCK) и ингибитора — гидрохинона. В качестве гидроксил-содержащих компонентов использовали диолы симметричного триазина: 2-фенил-4,6-бис-(2-оксиэтокси)-1,3,5-триазин (ФОЭ) [3] и 2-дифениламино-4,6-бис-(2-оксиэтокси)-1,3,5-триазин (ДФОЭ) [4]. Из кислотных компонентов применяли адипиновую, себациновую кислоты и фталевый ангирид.

Схема реакции



Методика эксперимента

Для получения гидроксилсодержащих олигоэфиров (ГОЭ) в колбу, снабженную ловушкой Дина и Старка, обратным холодильником, термометром и мешалкой, последовательно загружали 5,54 г (0,02 моля) ФОЭ, 1,48 г (0,04 моля) фталевого ангидрида, 0,14 г (2% от веса реагирующих веществ) *n*-ТСК и 35–40 мл *o*-ксилола. Реакционную смесь нагревали до кипения *o*-ксилола и при этой температуре выдерживали в течение 3–4 час. Полученный эфир промывали 1–2%-ным раствором щелочи и сушили при 30–40° в вакууме.

По аналогичной методике получали ГОЭ на основе адипиновой, себациновой кислот и ФОЭ, а также ГОЭ на основе указанных выше кислотных компонентов и ДФОЭ. Выход ГОЭ достигал 90–95% от теоретич.

Синтез ОЭА проводили в том же приборе, что и синтез ГОЭ, последовательно загружая 7,46 г (0,01 моля) ГОЭ на основе фталевого ангидрида и ФОЭ, 1,86 мл (0,022 моля) метакриловой кислоты, 0,02 г (1% от веса метакриловой кислоты) гидрохинона, 0,475 г (5% от веса реагирующих веществ) *n*-ТСК и 30–40 мл *o*-ксилола.

Свойства ГОЭ и ОЭА

Исходные вещества		Обозначение		Молекулярный вес ** [7]		ГОЭ, % ** [8]	Бромное число ОЭА ** [9]
диол	кислотный компонент	ГОЭ	ОЭА *	ГОЭ	ОЭА		
ФОЭ	Фталевый ангидрид	ФФ	МФФ	608/685	810/821	2,88/2,92	34,5/38,9
	Адипиновая кислота	АФ	МАФ	660/655	800/801	2,93/3,00	35,8/40,0
	Себациновая кислота	СФ	МСФ	720/721	840/857	2,54/2,78	35,9/37,2
ДФОЭ	Фталевый ангидрид	ФД	МФД	860/867	990/1003	2,11/2,30	29,5/32,0
	Адипиновая кислота	АД	МАД	830/847	1000/983	2,31/2,36	27,9/32,5
	Себациновая кислота	СД	МСД	890/903	1020/1039	2,04/2,15	30,5/31,1

* Даны обозначения соответствующих олигоэфирметакрилатов.

** В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

Реакционную смесь нагревали до кипения и при этой температуре выдерживали в течение 5–6 час. Выцавший из раствора продукт промывали 1–2%-ным раствором щелочи и сушили при 30–40° в вакууме; выход 80–90%.

Аналогично осуществляли этерификацию метакриловой кислотой ГОЭ на основе адииновой, себациновой кислот и ФОЭ, а также ГОЭ на основе вышеуказанных кислотных компонентов и ДФОЭ.

Некоторые характеристики ГОЭ и ОЭА представлены в таблице.

Обсуждение результатов

Изучение реакций получения ГОЭ и ОЭА показало, что эти реакции подчиняются закономерностям реакций второго порядка (рисунок). Константы скоростей реакций при 144°, вычисленные по известным уравнениям [6], приведены ниже.

Олигоэфир	ФФ	АФ	СФ	ФД	АД	СД	МФФ	МАФ	МСФ	МФД	МАД	МСД
Константа скорости $k \cdot 10^4$, л·мин/моль	10,1	6,3	3,0	20,5	9,8	3,03	0,5	0,8	0,4	3,2	1,4	0,5

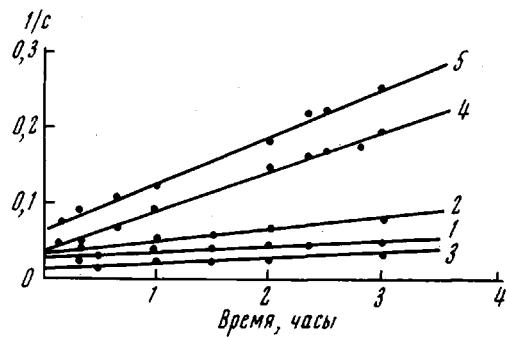
Как видно, на скорость реакции диолов симметричного триазина с дикарбоновыми кислотами существенное влияние оказывает строение исходных диолов. Так, скорость взаимодействия кислотных компонентов выше с ДФОЭ, нежели с ФОЭ, что можно объяснить катализитическим воздействием третичного атома азота дифениламинной группы, входящей в состав ДФОЭ [5].

Скорость взаимодействия диолов симметричного триазина с дикарбоновыми кислотами также в значительной мере зависит от природы кислотного компонента. С наибольшей скоростью проходит реакция диолов с фталевым ангидридом, с наименьшей — при использовании себациновой кислоты. С увеличением длины цепи дикарбоновых кислот скорость их взаимодействия с диолами симм-триазина уменьшается.

Скорость взаимодействия ГОЭ с метакриловой кислотой значительно ниже скорости реакции диолов симм-триазина с дикарбоновыми кислотами. В связи с этим влияние строения дикарбоновых кислот и третичного атома азота, входящего в структуру ДФОЭ, на скорость процесса в данном случае менее ярко выражено.

Полученные нами ОЭА, содержащие симм-триазиновый цикл, представляли собой смелообразные вещества различного цвета. Причем ОЭА, содержащие в своей цепи остатки адииновой и себациновой кислот, обладали способностью течения при комнатной температуре. ОЭА хорошо растворимы в ацетоне, хлороформе, диметилформамиде и не растворимы в спиртах и воде.

Синтезированные ОЭА отверждали в присутствии гидроперекиси изопропилбензола по следующему режиму: при 100°—1 час, далее подъем температуры со скоростью 20 град/час до 200° с последующей термообработкой при 200° в течение нескольких часов. Полученные полимеры были испытаны на дериватографе; при этом установлено, что олигоэфирацрилат МСД имеет при 255° вес остатка 90%, а МАФ имеет тот же вес остатка при 270°. Введение в макромолекулу ароматических бензольных ядер повышает термостойкость полимеров на 40–50°.



Зависимость обратной величины концентрации карбоксильных групп от времени в реакциях диолов симм-триазина с кислотными компонентами и ГОЭ с метакриловой кислотой:

1 — МФФ; 2 — МФД; 3 — МСД; 4 — ФФ; 5 — ФД

Выводы

- Синтезированы не описанные в литературе гидроксилсодержащие эфиры с симметричным триазиновым циклом и олигоэфиракрилаты на их основе.
- Исследованы реакции диолов симметричного триазина с дикарбоновыми кислотами и реакции гидроксилсодержащих эфиров с метакриловой кислотой.
- На основе синтезированных олигоэфиракрилатов получены полимеры, обладающие повышенной термостойкостью.

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

Поступила в редакцию
30 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

- Д. Ф. Кутепов, Пласт. массы, 1970, № 12, 43.
- А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, изд-во «Наука», 1967.
- З. Н. Пазенко, Т. Н. Лебедева, Укр. химич. ж., 30, 66, 1964.
- Б. П. Воробьев, Д. Ф. Кутепов, Э. С. Жук, Авт. свид. 239345, 1969; Бюлл. изобретений, 1969, № 11, 38.
- Б. П. Воробьев, Диссертация, 1970.
- Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кипорре, Курс химической кинетики, изд-во «Высшая школа», 1962, стр. 344.
- Л. Н. Шутер, О. Ю. Гординский, Ж. аналит. химии, 13, 150, 1958.
- Т. Н. Кацерина, Л. С. Калинина, Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс, Госхимиздат, 1963, стр. 65.
- И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Практикум по химии высокомолекулярных соединений, изд-во «Высшая школа», 1959, стр. 71.

УДК 541.64:547.391

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТИРИЛА С 1-НИТРОПРОПЕНОМ-1 НА ИНИЦИATORAХ СВОБODНО-РАДИКАЛЬНОГО ТИПА

B. П. Алания, Е. Г. Горлов

Данная работа посвящена изучению некоторых закономерностей сополимеризации 1-нитропропена-1 (НП) с акрилонитрилом (АН) на инициаторах свободно-радикального типа. Исследования такого рода представляют интерес в связи с тем, что небольшие количества нитрогрупп, введенных в поли-АН-волокно, значительно улучшают его окраску при использовании катионных красителей, не ухудшая его текстильных свойств.

Экспериментальная часть

АН промывали 0,1 н. раствором NaOH для удаления гидрохинона и водой, сушили сернокислым магнием и отгоняли на колонке фракцию с т. кип. 77—78°. НП получали по методике [1].

Чистоту мономеров контролировали газожидкостной хроматографией.

Гептан абсолютизировали над металлическим натрием, отгоняли фракцию с т. кип. 98—99° и хранили в атмосфере аргона. Инициаторы — перекись бензоила (ПБ) и динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК).

Сополимеризацию проводили супензионным методом в гептане при 75° в стеклянном реакторе при перемешивании в атмосфере аргона. В продутый аргоном термостатированный реактор загружали гептан, мономеры и инициатор. Температуру поддерживали с точностью $\pm 0,1^\circ$. Суммарная концентрация мономеров составляла 15—30 вес.%, концентрация инициатора — 1—4 вес.%, исходное соотношение мономеров (АН : НП) меняли от 60 : 1 до 1 : 1. Реакцию проводили при 60—78°. По истечении определенного времени реакцию прерывали, полученный сополимер переосаж-