

подтверждается экспериментальными данными — скорость реакции фоторекомбинации перекисных радикалов линейно зависит от интенсивности света (рис. 1) и в интервале 150—500 мкм не зависит от давления кислорода (рис. 2). При меньших давлениях на процесс фоторекомбинации влияет диффузия кислорода к радикалам. В этом случае наблюдается зависимость реакции от давления кислорода.

Выходы

1. В политетрафторэтилене в присутствии кислорода перекисные радикалы рекомбинируют под действием УФ-света. Скорость реакции зависит от структуры перекисных радикалов и интенсивности света.
2. В процессе фоторекомбинации выделяются продукты с выходом 50—90 фтор-ионов на один исчезнувший перекисный радикал.
3. Механизм фоторекомбинации перекисных радикалов представляет собой цепной процесс, состоящий из чередования реакций диссоциации перекисных радикалов и присоединения кислорода к радикалам.

Научно-исследовательский
физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
10 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Милинчук, Э. Р. Клишпонт, С. Я. Пшежецкий, Сб. Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 211.
2. Э. Р. Клишпонт, В. К. Милинчук, Химия высоких энергий, 1, 242, 1967.
3. Э. Р. Клишпонт, В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Высокомолек. соед., А12, 1505, 1970.
4. S. Siegel, H. Nedregelt, J. Chem. Phys., 46, 3904, 1967.
5. М. О. Коршун, В. А. Климова, М. И. Чумаченко, Ж. аналит. химии, 10, 358, 1955.
6. В. В. Воеводский, Физика и химия элементарных химических процессов, изд-во «Наука», 1969, стр. 266.
7. Я. С. Лебедев, Сб. Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 228.
8. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966.

УДК 541.64:547.269

СИНТЕЗ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТИОДИГЛИКОЛЯ

A. A. Berlin, A. M. Rabia

Ранее было показано, что включение сульфидных групп в олигомерный блок олигоэфиракрилатов (ОЭА) обусловливает повышение термоокислительной стойкости и прочности к динамическому изгибу сетчатых полимеров, полученных при полимеризации и сополимеризации ОЭА с различными мономерами [1, 2].

Получение серусодержащих олигомеров осуществляли путем конденсационной теломеризации тиоалкилдикарбоновых кислот с соответствующими гликолями и акриловыми кислотами, играющими роль телогена и регулятора длины цепи ОЭА [3]. Наряду с этим была показана возможность синтеза серусодержащих акриловых мономеров и олигомеров при взаимодействии β -хлорэтилакрилатов и α -метакрил- ω -хлоролигоалкиленгликолов с Na_2S_x ($x = 1-4$) [4, 5].

В связи с вышеизложенным представлялось интересным выяснить возможность синтеза серусодержащих ОЭА путем конденсационной теломеризации тиодигликоля, дикарбоновых и акриловых кислот.

Экспериментальная часть

Реакцию конденсационной теломеризации проводили в среде толуола с азеотропной отгонкой выделяющейся воды. Мольное соотношение дикарбоновая кислота: гликоль: метакриловая кислота составляло 1:2:2,2. В качестве дикарбоновых кислот использовали адипиновую, себациновую, фталевую и тиодивалериановую кислоты.

В трехгорной колбе, снабженной мешалкой, термометром, ловушкой Дина и Старка и обратным холодильником, нагревали при кипении растворителя смесь, состоящую из 0,167 моля дикарбоновой кислоты, 0,334 моля тиодигликоля, 0,367 моля метакриловой кислоты, 4% (от веса реагирующих компонентов) *n*-толуолсульфокислоты (катализатор), 1% (от веса метакриловой кислоты) гидрохинона (ингибитор) и 150% (от веса компонентов) толуола. Реакция этерификации, контролируемая по количеству выделяющейся реакционной воды, обычно заканчивалась за 5–7 час. По прекращении выделения воды реакционную массу, охлажденную до комнатной температуры, промывали насыщенным водным раствором NaCl, нейтрализовали 5%-ным водным раствором Na₂CO₃ в насыщенном растворе NaCl и окончательно промывали насыщенным раствором NaCl до нейтральной реакции. Толуольный раствор сушили безводным сульфатом натрия, после чего растворитель отгоняли при остаточном давлении 11–15 мм, а затем при 1–2 мм и температуре водной бани 35–40°. Выход эфира составлял 55–60%.

Несмотря на то, что для обработки синтезированных олигоэфиров применяли насыщенные растворы NaCl, ряд эфиров в процессе промывки и нейтрализации образовывал стойкие эмульсии. Кислотность полученных растворов олигомеров снижали на колонках, заполненных сильноосновным анионитом марки АВ-17.

Полученные ОЭА характеризовали эфирным и кислотным числом, коэффициентом преломления, удельным весом, элементным составом и среднечисленным молекулярным весом. Основные физико-химические свойства синтезированных олиготиоэфиров приведены в табл. 1. В ИК-спектрах синтезированных олигомеров обнаружены полосы поглощения, характерные для связей C=C (1680), C=O (1730–1717), C-S (700–600), =CH₂ (3120) и C-H (2890 cm^{-1}).

Обсуждение результатов

Исследование полученных соединений (элементный анализ, физико-химические константы, ИК-спектры) показало, что рассчитанные для них величины отличаются от экспериментальных данных.

Во всех случаях были получены олигоэфиры большего молекулярного веса с большим содержанием серы и более высоким эфирным числом, чем соответствующие вычисленные данные для предполагаемых нами соединений (табл. 1).

Таблица 1

Физико-химические свойства олиготиоэфиров

Эфир на основе кислоты	Обозначение эфира	Кислотное число, мг KOH/g	Эфирное число		Мол. вес		n_D^{25}	С, %	Н, %	S, %
			найдено	вычисле-но	вычисле-но	криоско-нически по эфир-ному числу		найдено	вычисле-но	найдено
Фталевой	МТДФ	3,07	211,2	439,5	512	—	—	50,3	51,6	5,12
Адипиновой	МТДА	6,95	375,4	457,4	490	641	663	53,8	53,76	6,5
Тиодивалериановой	МТДТВ	0,53	302,4	387	579	777	755	54,3	54,1	7,8
Себациновой	МТДС	5,83	317,5	411,0	547	—	—	57,8	57,2	7,05
—	МТД *	6,41	309,1	434,9	258	392	365	53,8	55,8	6,55
								7,04	7,75	12,29
									17,46	11,5
									22,29	12,53

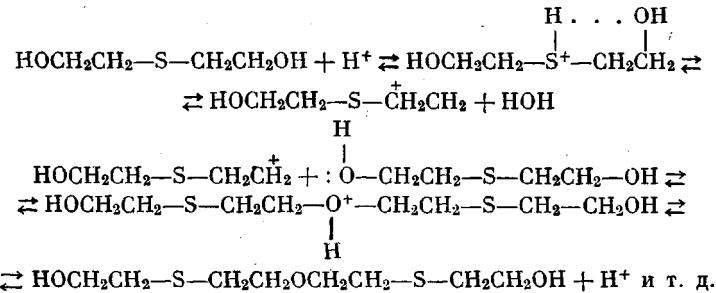
* Эфир метакриловой кислоты и тиодигликоля.

Причиной этого может являться способность тиодигликоля к реакции гомополиконденсации. В литературе имеются данные о возможности образования политиодигликоля [6] при гомополиконденсации тиодигликоля в присутствии H₃PO₄ как катализатора.

Для выяснения возможности образования политиодигликоля в принятых условиях были поставлены контрольные опыты с тиодигликолем. В результате реакции поликонденсации тиодигликоля был выделен вязкий продукт, содержащий, %: С 40,56; Н 7,86; S 30,55 (вычислено для политиодигликоля, %: С 39,3; Н 8,2; S 26,2).

Средний коэффициент полимеризации полученного олиготиодигликоля, вычисленный по концевым группам OH, равен восьми. При аналогичной обработке кислородсодержащего аналога тиодигликоля — диэтиленгликоля в принятых условиях эксперимента не наблюдалось образование заметных количеств олигомера. Аномальное поведение тиодигликоля в данных условиях может быть объяснено следующим образом.

В гликолях наибольшая электронная плотность создается у атома углерода, связанного с группой OH за счет индукционного эффекта. Ввиду ярко выраженных электронодонорных свойств серы в молекуле тиодигликоля легко допустить вероятность образования межмолекулярного солеобразного комплекса между серой и протоном кислотного катализатора. Появление положительного заряда на атоме серы смещает электронную плотность к сульфониевой группе, что облегчает превращение образующего соединения в карбанион, взаимодействующий с тиодигликолем по схеме



Анализ ИК-спектров синтезированных олиготиоэфиров акрилового ряда показал, что интенсивность полос поглощения двойных связей мала и очень сильно отличается от интенсивности полос соответствующих кислородсодержащих аналогов. Наблюданное явление можно объяснить тем, что в случае серусодержащих акрилатов или метакрилатов, по-видимому, образуются интермолекулярные комплексы за счет электронодонорных сульфидных и электроноакцепторных акриловых групп. Образование таких ассоциатов может обусловить изменение интенсивности полос поглощения двойных связей.

При проведении блочной полимеризации в адиабатических условиях удалось заполимеризовать олиготиоэфиры, полученные на основе фталевого ангидрида (МТДФ) и тиодивалериановой кислоты (МТДТВ) в присутствии 0,3 вес. % динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) с глубиной превращения 89 и 71% соответственно. Попытки осуществить полимеризацию указанных веществ с перекисными инициаторами не дали положительных результатов, по-видимому, вследствие инициирования ими нерадикального распада перекисей [7, 8]. При экстрагировании полученных полимеров ацетоном нерастворимая часть составляла 49 и 18% соответственно. Олигомер на основе тиодигликоля и метакриловой кислоты (МТД) полимеризовался с малой конверсией в присутствии 0,3% ДАК при 170°.

Трудности трехмерной полимеризации синтезированных соединений возможно связаны с образованием «кинетически невыгодных» ассоциатов [9] за счет донорно-акцепторного взаимодействия сульфидной серы и акриловых групп олигоэфира.

Предполагая, что в присутствии полярного растворителя равновесие образования таких интермолекулярных ассоциатов сдвинуто в сторону

исходных веществ, мы пытались провести полимеризацию олиготиоэфиров в растворах (табл. 2); в толуоле олиготиоэфиры не полимеризуются.

Как видно из приведенных данных, в присутствии полярных растворителей полимеризация протекает гораздо легче, что подтверждает сделанное ранее предположение. Также были получены олиготиоэфиры на основе метакриловой кислоты, тиодигликоля и адипиновой (МТДА) и себацино-

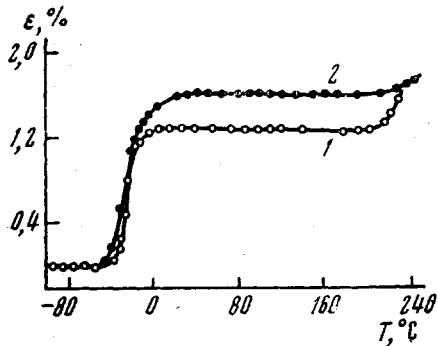


Рис. 1

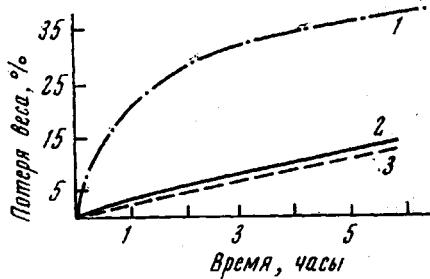


Рис. 2

Рис. 1. Термомеханическое свойство сетчатых полимеров на основе серусодержащих ОЭА МТДТВ (1) и МТДА (2) при нагрузке 0,8 кГ/см²

Рис. 2. Термоокислительная деструкция сетчатых полимеров на основе ОЭА при 200° (на воздухе):

1 — α,ω -диметакрилат-бис-(триэтиленгликоль)себацинат, 2 — α,ω -диметакрилат-бис-(диэтиленгликоль)тиодивалеранат, 3 — α,ω -диметакрилат-(олиготиодигликоль)тиодивалеранат

вой (МТДС) кислот. При полимеризации этих олиготиоэфиров были получены нерастворимые каучукоподобные полимеры.

Термомеханические испытания образцов, полученных на основе МТДА и МТДТВ (рис. 1) позволили найти их температуру стеклования (-35°); температуры разрушения образцов равны 260 и 220° соответственно.

Таблица 2

Полимеризация олиготиоэфиров в растворах и блоке

Эфир	Выход при блочной полимеризации, %	Выход (%) при полимеризации в 10%-ном растворе	
		в ацетоне	в спирте
МТД	Гель (170°)	17,3	36,5
МТДТВ	13	44,8	30,5

Представлялось интересным сравнить термоокислительную деструкцию полимеров ОЭА, содержащих сульфидную серу в спиртовом и кислотном радикалах, с аналогами, не содержащими тиогруппы (рис. 2). Из рис. 2 следует, что полимеры серусодержащих олиготиоэфиров по термоокислительной стабильности превышают кислородсодержащий аналог, причем наблюдающийся эффект не зависит от местоположения тиогруппы в молекуле олиготиоэфира.

Выводы

1. При конденсационной теломеризации тиодигликоля с дикарбоновыми кислотами в присутствии метакриловой кислоты получены и охарактеризованы ранее не описанные олиготиоэфирыакрилаты. Показано, что в условиях конденсационной теломеризации происходит гомополиконденсация тиодигликоля.

2. Блочная полимеризация полученных олиготиоэфиров не инициируется перекисными инициаторами, но протекает в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты, причем более интенсивно в среде полярных растворителей.

3. Полимеры на основе олиготиоэфиров обладают более низкими температурами стеклования и повышенной термоокислительной стабильностью по сравнению с их кислородными аналогами.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
22 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Н. В. Варламова, О. Г. Сельская, Ю. М. Сивергин, Высокомолек. соед., 8, 1733, 1966.
2. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, В. Т. Шапкова, О. Г. Сельская, Пласт. массы, 1971, № 1, 15.
3. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфирацраты, «Наука», 1967.
4. А. М. Рабиа, Диссертация, 1966.
5. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Э. С. Панкова, О. Г. Сельская, Г. П. Корельская, Высокомолек. соед., А10, 5, 1968.
6. Пат. ФРГ 1187017, 1964.
7. L. Bateman, H. R. Hargrave, Proc. Roy. Soc., A224, 389, 399, 1954.
8. K. U. Ingold, Chem. Revs., 61, 563, 1961.
9. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А12, 2313, 1970.

УДК 541.(64+24):539.107

РЕГУЛИРОВАНИЕ МЕРКАПТАНАМИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕСОВ ПОЛИХЛОРОПРЕНОВ

*А. А. Оганесян, И. А. Грицкова, Р. В. Багдасарян,
Л. Г. Мелконян*

Известно [1–3], что закономерности процессов полимеризации, протекающих в адсорбционных слоях эмульгаторов и в объеме полимерно-монарных (ПМ) частиц в принципе отличаются, однако эти процессы протекают одновременно и тесно связаны между собой. Так, скорость реакций, протекающих в объеме адсорбционных слоев ионогенного эмульгатора, практически сохраняется постоянной до исчезновения капель мономера, а затем заметно уменьшается. Скорость реакций, протекающих в объеме ПМ-частиц, в начале процесса чисто мала и заметно увеличивается по мере накопления полимера в системе. Следовательно, кинетика и механизм регулирования молекулярных весов и молекулярно-весового распределения (МВР) полимеров до и после исчезновения мономерной фазы должны значительно отличаться.

Из литературных данных известно [4–6], что расход меркаптанов, следовательно, и их реакционнспособность зависит не только от их строения, но и от средства данного меркаптана к слою эмульгатора в условиях полимеризации. Ряду авторов при исследовании полимеризации хлоропрена в присутствии ионогенных эмульгаторов и регуляторов различной природы удалось подобрать регуляторы, обладающие большим средством к поверхности и показать, что такие меркаптаны, линейно расходуясь до глубоких конверсий мономера, устраняют побочные реакции.

Работы по изучению расхода регуляторов различной природы в процессе полимеризации хлоропрена в присутствии неионных эмульгаторов в