

Из рис. 3 видно, что характер кривой ТГА на воздухе у полифенилена, содержащего тройные связи, резко отличается от характера разложения его в гелии. Термоокислительная устойчивость такого полифенилена значительно ниже, чем его термическая устойчивость, а скорость потерь в весе определяется скоростью окисления образца. В этом проявляются наиболее существенные различия в характере термоокислительной деструкции олигофениленов, содержащих и не содержащих тройные связи.

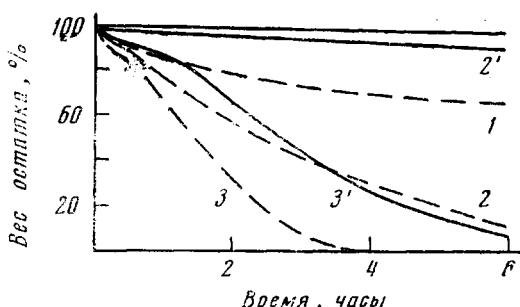


Рис. 4. Потери в весе при нагревании олигофенилена с тройными связями (1-3) и бездефектного олигофенилена (1'-3') в изотермических условиях на воздухе при 400 (1, 1'); 450 (2, 2'); и 500° (3, 3')

учесть, что весовая доля тройных связей в сополимерах не превышает 3–5%, то отчетливо видно, что роль этих групп не ограничивается только разрушением их самих; продукты их окисления служат, по-видимому, теми активными центрами, которые ускоряют термоокислительную деструкцию олигофенилена.

Таким образом, приведенные данные позволяют однозначно заключить, что термоокислительная деструкция олигофениленов, полученных совместной поликлитримеризацией ацетиленовых соединений, определяется, в первую очередь, наличием тройных связей, которые не только легко окисляются и разрушаются сами, но и ускоряют термоокислительную деструкцию полифениленовых фрагментов. Олигофенилены, не содержащие тройных связей, чрезвычайно устойчивы к термоокислительной деструкции.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
14 II 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. Г. Данилов, Высокомолек. соед., А15, 35, 1973.
2. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. Г. Данилов, Высокомолек. соед., А15, 27, 1973.
3. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. Г. Данилов, В. К. Шитиков, Высокомолек. соед., А15, 2180, 1973.
4. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, Л. Г. Григорьева, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 712.

УДК 541(64+127):547.759.32

КИНЕТИКА РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 9-ВИНИЛКАРБАЗОЛА И ЕГО ТРИЗАМЕЩЕННЫХ В РАСТВОРЕ

**В. М. Сутягин, В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина,
В. И. Берзин**

В данной работе приводятся результаты кинетических исследований полимеризации 3-хлор-(ХВК) и 3-метил-9-винилкарбазолов (МВК) в растворе бензола под действием динитрила азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК).

Экспериментальная часть

Исходные мономеры — 9-винилкарбазол (ВК), ХВК и МВК, полученные по методике [1, 2], имели т. пл. 65, 69 и 34° соответственно и содержали 99,9% основного вещества. Анализ на непредельность проводили по методике [3].

ДАК дважды перекристаллизовывали из этанола и сушили в вакууме (т. пл. 104°). Бензод перегоняли над металлическим натрием и отбирали фракцию, кипящую при 80,2°/760 tor.

Кинетику полимеризации мономеров изучали дилатометрически по методике [4].

Плотности ВК и его полимера, коэффициент контракции при соответствующих температурах рассчитывали из соотношений, полученных Хьюзом и Норсом [5]. По-

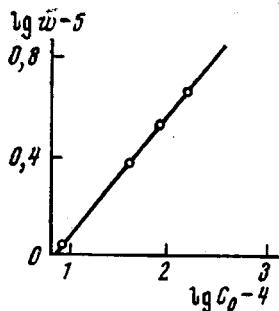


Рис. 1

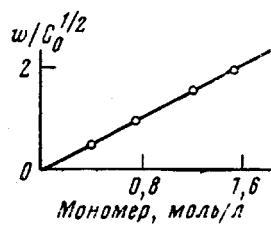


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость логарифма начальной скорости полимеризации w от логарифма начальной концентрации ДАК c_0 для полимеризации ВК в растворе бензола при 60°

Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации (приведенной к концентрации инициатора) ВК при 50° от исходной концентрации мономера

скольку для тризамещенных ВК и их полимеров плотности неизвестны, то во всех этих случаях конечную конверсию проверяли весовым методом.

Скорость полимеризации определяли из наклона прямой, выражющей зависимость количества заполимеризованного вещества от времени.

Температуру в термостате поддерживали с точностью $\pm 0,05^\circ$; $v_{ин}$ определяли методом ингибиования.

Результаты и их обсуждение

Из рис. 1 и 2 видно, что общая скорость реакции пропорциональна концентрации ДАК в степени 0,5, что указывает на бимолекулярный обрыв полимерных цепей; кинетический порядок по концентрации мономера равен единице.

Из данных рис. 3 найдено, что энергия активации полимеризации равна 19,8 ккал/моль.

Из рис. 4 видно, что величина индукционного периода пропорциональна концентрации ингибитора. Величины скоростей инициирования, рассчитанные по уравнению

$$v_{ин} = [X]/\tau,$$

где $[X]$ — начальная концентрация бензохинона, моль/л, τ — индукционный период, сек., для различных концентраций ингибитора постоянны. Следовательно, все реакционные цепи реагируют с бензохиноном и обрываются путем взаимодействия полимерных радикалов не происходит. Результаты измерений скоростей полимеризации и ингибиования приведены в таблице.

Если воспользоваться величиной $k_{рас} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ сек $^{-1}$ [6] для ДАК, то можно определить эффективность инициирования, которая в данном слу-

чае равна 0,45. Вероятно, значения f , меньшие единицы, обусловлены эффектом «клетки». Возможен также распад молекул ДАК без образования свободных радикалов [4].

С целью оценки влияния заместителя в третьем положении молекулы ВК на склонность к радикальной полимеризации для тризамещенных ВК

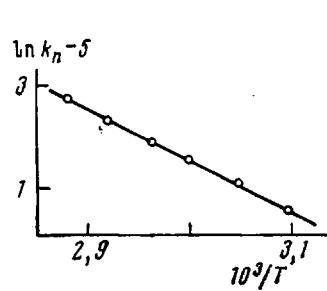


Рис. 3

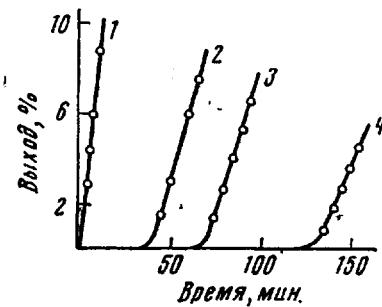


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $\ln k_p$ от $1/T$ при полимеризации ВК в растворе бензола. $c_0 = 9,15 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $k_p = \frac{2,303}{t} \lg \frac{100}{100-x}$ (t — продолжительность процесса, x — конверсия мономера, %)

Рис. 4. Кинетика полимеризации ВК в присутствии 0 (1); $2,4 \cdot 10^{-3}$ (2); $4,18 \cdot 10^{-3}$ (3) и $7,80 \cdot 10^{-3}$ моль/л бензохинона (4) в растворе в бензоле при 75°

были рассчитаны константы скорости полимеризации k_p , энергии активации, $k_p/k_0^{0,5}$ и скорости инициирования (таблица).

Как видно из таблицы, k уменьшается при переходе от ХВК к МВК; соответственно увеличивается энергия активации. Если константа скорости реакции зависит как от структуры мономера, так и от активности об-

Кинетические характеристики полимеризации тризамещенных ВК в растворе в бензоле в присутствии ДАК ([ДАК] = $9,15 \cdot 10^{-3}$; [М] = 0,78 моль/л)

Мономер	$k_p \cdot 10^3$, моль $^{-0,5} \cdot \text{сек}^{0,5}$	E , ккал/моль	$k_p k_0^{0,5} \cdot 10^2$, $\text{моль}^{0,5} \cdot \text{сек}^{-0,5}$	$v_{\text{ин}} \cdot 10^6$, моль/л·сек	f
ВК	$1,46 \pm 0,2$	$19,8 \pm 0,5$	$13,9 \pm 0,2$	1,00	0,45
ХВК	$1,53 \pm 0,2$	$18,6 \pm 0,5$	$14,6 \pm 0,2$	1,00	0,45
МВК	$1,32 \pm 0,2$	$21,0 \pm 0,5$	$12,8 \pm 0,2$	0,98	0,44

разующегося из него радикала, то величина энергии активации в большей степени характеризует относительную активность мономерного радикала, нежели активность винильного соединения. Чем меньше эта величина, тем более активен мономер.

$k_p/k_0^{0,5}$ изменяется симбатно с k_p ; следовательно, с повышением активности мономера $k_p/k_0^{0,5}$ увеличивается.

Таким образом, мономеры по данным кинетических констант в порядке склонности к радикальной полимеризации можно расположить в ряд: ХВК — ВК — МВК.

Авторы приносят глубокую благодарность доктору химических наук Г. П. Гладышеву и сотрудникам отдела ВМС Института химии Башкирско-

го ФАН СССР за предоставленную возможность проведения кинетических исследований и проявленный интерес к работе.

Томский политехнический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
14 II 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Лопатинский, Ю. П. Шехирев, В. М. Сутягин, А. П. Бычкова, Методы получения химических реактивов и препаратов, вып. 22, ИРЕА, 1970, стр. 200.
2. В. П. Лопатинский, Ю. П. Шехирев, В. М. Сутягин, В. П. Черницына, Изв. Томск. политехн. ин-та, 163, 174, 1970.
3. R. W. Martin, Analyt. Chem., 21, 921, 1949.
4. Г. П. Гладышев, Полимеризация винильных мономеров, Изд-во АН КазССР, 1964.
5. J. Hughes, A. North, Trans. Faraday Soc., 62, 523, 1966.
6. S. Arnett, J. Amer. Chem. Soc., 74, 2027, 1952.

УДК 541.64:547.462.8

ПОЛИМЕРЫ ЭФИРОВ АЦЕТИЛЕНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Е. Н. Медведева, Ю. Г. Кряжев, Т. Г. Ермакова,
Л. А. Татарова, Э. И. Бродская, И. С. Погуда

Полимеризация дизамещенных ацетиленов трудно осуществима вследствие малой активности тройной связи и стерических препятствий, создаваемых заместителями.

В некоторых работах была показана возможность термической полимеризации таких мономеров, например дифенилацетилен [1] и ацетилендикарбоновой кислоты [2], при 300–400°. Однако даже в таких жестких условиях выход полимера дифенилацетилен не превышает 30% в течение 10 час., а полимеризация ацетилендикарбоновой кислоты сопровождается

Результаты полимеризации ДМЭА

Условия опыта		Выход, %	Элементный состав, % *		Сигнал ЭПР	
T, °C	Время, часы		C	H	N·10 ⁻⁴ , спин/г	ΔH, э
200	4	39	50,74	4,44	3,5	2,5
200	6	45	52,95	4,82	1,56	3,5
250	4	42	52,33	4,33	15	3,8
250	6	64	51,68	4,49	6,7	3,3
300	2	54	52,28	4,28	12	3,2
300	4	54	54,38	4,54	30	3,5
300	6	62	54,14	4,08	56	3,8

* Вычислено для ПДМЭА, %: C 50,65; H 4,02.

дегидратацией и декарбоксилированием. Представлялось интересным исследовать термическую полимеризацию диметилового (ДМЭА) и диэтилового (ДЭЭА) эфиров ацетилендикарбоновой кислоты, в которых активирующее влияние ацильных групп на ацетиленовую связь должно сочетаться с большей термической устойчивостью эфирных заместителей по сравнению с карбоксильными.