

чению бромного числа и содержание гель-фракции. Однако в присутствии 1 и 2% ПДК при 150° и 0,25% ПДК при 170 и 190° не было соответствия между усадкой и глубиной превращения, так как реакция проходила быстро в первые минуты после опускания дилатометра, то, вероятно, наряду с расширением исходного I и передающей жидкости № 5 происходила уже частичная полимеризация I и усадка полимера. В результате этих двух процессов суммарный подъем жидкости до начала отсчета был тем ниже ожидаемого, чем выше была скорость полимеризации в начальный момент. Пользуясь калибровочной кривой (рис. 2, б) или принимая максимальную усадку, равную 6%, были построены кривые 4 и 5 (рис. 2, а и б). Бромные числа определяли титрованием навески продукта 0,1 г. раствором брома в ледяной уксусной кислоте.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16 IV 1974

ЛИТЕРАТУРА

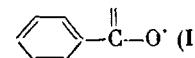
1. G. H. Wagner, D. L. Baily, A. N. Pines, Industr. and Engng Chem., 45, 367, 1953.
2. К. А. Андрианов, Ю. И. Андронов, Докл. АН СССР, 175, 345, 1967.
3. К. А. Андрианов, Н. В. Делазари, Н. А. Емелькина, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 2265.
4. H. Hartung, R. Borchet, Пат. США 307962, 1962; РЖХим, 1964, 2Н72П.
5. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967.
6. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, Т. В. Астапова, Г. Ф. Виноградова, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 2628.

УДК 541(64+459)

РАСПАД ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА В ПОЛИОКСИПРОПИЛЕНТРИОЛЕ

*И. С. Егорова, В. Е. Ложкин, Г. А. Якуш,
Д. П. Миронов*

В последние годы широкое распространение получили привитые сополимеры на основе олигомерных полигидроксильных соединений и винильных мономеров — полимер-полиолы [1—3]. Синтез полимер-полиолов осуществляется методом радикальной привитой сополимеризации с использованием реакции передачи цепи. В качестве инициаторов в основном используют перекисные соединения [4]. Поэтому взаимодействие олигоэфира с перекисью представляло как практический, так и теоретический интерес.

Известно [5—6], что термический распад перекиси бензоила ПБ во многих растворителях приводит к образованию радикалов  (I)

и  (II). Если распад перекиси происходит в присутствии активных акцепторов радикалов, то реакция образования радикалов II полностью подавляется, в отсутствие — проходит до образования II. Образующиеся бензоатные и фенильные радикалы, вступая в реакции с молекулами

Таблица 1

Характеристика продуктов распада ПБ в полиоксипропилентриоле

[ПБ], %	БК	CO ₂	C=O
	моль/моль ПБ		
0,8	1,00	0,25	—
2,0	0,99	0,30	0,6
5,0	1,00	0,27	0,6

Таблица 2

Характеристика ППТ (до и после обработки ПБ)

[ПБ], %	Двойная связь, %		Мол. вес	
	до	после	до	после
2,0	0,4	0,42	2960	2750
5,0	0,4	0,44	—	—

растворителя и между собой, приводят к образованию различных продуктов. Исследование состава и выхода образующихся продуктов может дать интересные сведения о механизме распада перекиси бензоила и реакциях свободных радикалов.

Полиоксипропилентриол (ППТ) нестабилизированный, $M=3000$. ПБ техническая, дважды перекристаллизованная из хлороформа в метиловый спирт, высушенная в вакууме, содержание основного вещества – 98,5%. Растворение и разложение ПБ в ППТ проводили в течение 5 час. при 80° в токе аргона при непрерывном перемешивании. Выделившийся при разложении ПБ CO_2 улавливали баритовой водой и количественно определяли весовым методом. Содержание бензойной кислоты (БК) определяли титрованием спиртовой щелочью в присутствии индикатора нильского синего Б. В ППТ, подвергнутом действию ПБ, определяли содержание двойных связей пиридина – сульфатдибромидным методом.

ММР обработанного ППТ оценивали методом гель-хроматографии.

Спектральному исследованию подвергали образцы ППТ, обработанные ПБ и обработанные и освобожденные от продуктов реакции многократной промывкой горячей водой до нейтральной реакции, высушенные в высоком вакууме при 100° . ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре ИКС-14А с призмой NaCl в области валентных колебаний групп $\text{C}=\text{O}$. Все измерения проводили в кювете толщиной 0,035 мм.

В табл. 1 приведены данные по составу продуктов распада перекиси бензоила в ППТ.

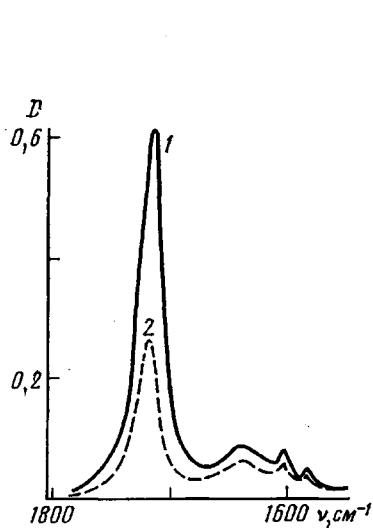


Рис. 1. ИК-спектры ППТ, обработанного ПБ (1) и свободного от продуктов реакции (2)

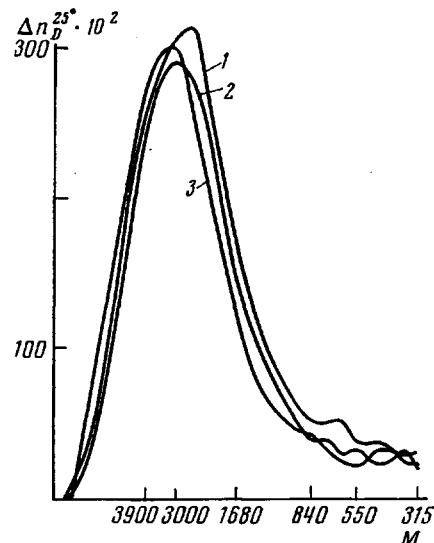


Рис. 2. Кривые ММР исходного ППТ (1) и обработанного ПБ с концентрацией 0,8 (2) и 5,0% (3)

Как видно из таблицы, независимо от концентрации ПБ в ППТ, состав продуктов распада практически постоянен.

Половина образовавшихся бензоатных радикалов расходуется на отрыв атома Н от ППТ с образованием БК и лишь незначительная часть бензоатных радикалов разлагается до CO_2 и фенильных радикалов. Образовавшиеся свободные макрорадикалы в свою очередь могут присоединять осколки бензоатных радикалов с образованием сложных эфиров ППТ с бензойной кислотой. Действительно, как показал дальнейший анализ продуктов распада ПБ (табл. 1, рис. 1), основная часть свободных макрорадикалов расходуется на присоединение бензоатных радикалов с образованием сложного эфира ППТ с бензойной кислотой, что количественно установлено ИК-спектроскопией по полосе поглощения сложноэфирной группировки 1740 cm^{-1} .

Оставшиеся свободные макрорадикалы могут диспропорционировать с ростом ненасыщенности ППТ или рекомбинировать с образованием спивок, что в свою очередь может привести к изменению молекулярного веса ППТ и его ММР.

Данные табл. 2 показывают, что ненасыщенность ППТ, обработанных ПБ, меняется незначительно, по-видимому, диспропорционирование макрорадикалов, если и имеет место, то в незначительной степени. Как видно из таблицы молекулярный вес обработанного ППТ практически не изменился. Данные по молекулярному весу (табл. 2) и приведенные кривые ММР (рис. 2) говорят о том, что разложение ПБ в среде ППТ не приводит к образованию спивок за счет рекомбинации полимерных радикалов или деструкции.

Единственным отличием кривых ММР ППТ, обработанного перекисью, является более растянутая часть с $M < 250$, что, по-видимому, связано с накоплением продуктов распада ПБ.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что ППТ является хорошим донором водородных атомов, и разложение ПБ в среде ППТ в основном идет до образования бензоатных радикалов, которые в дальнейшем за счет отрыва атома Н от ППТ превращаются в бензойную кислоту и сложный эфир бензойной кислоты и ППТ.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
17 V 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. W. C. Kuryla, F. E. Critchfield, L. W. Platt, J. Cellular Plast., 2, 84, 1966.
2. W. Patten, D. C. Priest, J. Cellular Plast., 8, 134, 1972.
3. F. E. Critchfield, J. V. Koleske, D. C. Priest, Rubber Chem. and Technol., 45, 1465, 1972.
4. Пат. США 3455857, 1969.
5. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд-во АН СССР, 1959.
6. С. Р. Рафиков, В. С. Кудинова, Докл. АН СССР, 87, 987, 1952.

УДК 541(64+515)

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ РАСПАДА ИНИЦИATOROV ТЕРМОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В. И. Арулин, Л. И. Ефимов, В. П. Зубов

Распад инициаторов в высоковязких средах исследован еще сравнительно мало. В то же время эта область исследований представляет научный и практический интерес, ибо в этих условиях, согласно классической теории «клеточного эффекта», можно ожидать существенного уменьшения как скорости распада инициатора, так и эффективности инициирования по сравнению с жидкой фазой, что не может не отразиться на кинетике реакции полимеризации. При этом, как отмечено в работе [1], вязкость среды в зависимости от химической природы инициатора по-разному влияет на его распад и эффективность инициирования.

В данной работе изучен распад инициатора — дициклогексилпероксидкарбоната (ЦПК) [2] в условиях, моделирующих изменение вязкости среды с конверсией при полимеризации метилметакрилата.

Для изучения распада ЦПК применен термографический метод [3], позволяющий регистрировать при заданной постоянной температуре изменение скорости теплового потока во времени, что уменьшает ошибку в определении константы скорости распада по сравнению с другими термическими методами.