

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XVIII

1976

№ 12

УДК 541.64:547.491.8

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1,3-ДИАЛЛИЛ-5-БЕНЗИЛИЗОЦИАНУРАТА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

*М. Л. Ерицян, В. В. Золотухин, Г. И. Золотухина,
Ф. С. Дьячковский*

Радикальная сополимеризация аллильных производных циануровой и изоциануровой кислот с винильными мономерами с определением элементарных констант сополимеризации и состава сополимера изучалась на примере триаллилпроизводных данных кислот в работах [1, 2]. В работе [3] качественно изучена радикальная сополимеризация диаллилалкил-производных изоциануровой кислоты с виниловыми мономерами без определения констант сополимеризации.

Данная работа посвящена изучению радикальной сополимеризации 1,3-диаллил-5-бензилизоцианурата с винилацетатом в растворе дихлорэтана с определением элементарных констант сополимеризации r_1 и r_2 .

1,3-Диаллил-5-бензилизоцианурат (ДАБИЦ), полученный по методу [4], очищали многократной перекристаллизацией из этанола; т. пл. 66–67°.

Найдено, %: С 63,5; Н 13,80; Н 5,50. Вычислено, %: С 64,2; Н 14,05; Н 5,69.

Винилацетат (ВА) очищали согласно методике [5]; т. кип. 73°; n_D^{20} 1,3958. Перекись бензоила (ПБ) очищали по методике [6]; т. пл. 106,5–107°. Дихлорэтан (ДХЭ) очищали согласно методике [6]; т. кип. 83,7°; n_D^{20} 1,4444.

Образующийся сополимер ВА–ДАБИЦ осаждали из ДХЭ в гептан, фильтровали и сушили в вакууме при (40–45°)/(10±5 г/р) до постоянного веса.

Радикальную сополимеризацию ДАБИЦ с ВА проводили в обогреваемом термостатом реакторе с обратным холодильником при постоянном перемешивании в атмосфере воздуха при $75\pm0,5^\circ$ в присутствии инициатора (ПБ). Ввод инициатора в реактор осуществляли после предварительного нагревания раствора мономеров до постоянной температуры ($75\pm0,5^\circ$). Радикальную сополимеризацию проводили в стационарных режимах, т. е. превращение мономеров в полимер не превышало 10%. Структуру полученного сополимера определяли методом ИК-спектроскопии на приборе UR-20. Для снятия спектров применяли сухие пленки сополимеров, полученные на пластинах NaCl из ДХЭ. Диапазон измерений 700–1700 см^{-1} .

На рис. 1 представлен ИК-спектр сополимера ДАБИЦ с ВА. Согласно литературным данным [7], изоциануратное кольцо имеет поглощение в области 765 см^{-1} , аллильные группы – 935 см^{-1} . Эфирная связь ВА имеет поглощение в области 1240 см^{-1} [8]. С целью определения отношения мономерных звеньев, входящих в полимерную цепочку, использовали градуировочные данные, полученные путем приготовления физических смесей гомополимеров определенного соотношения с дальнейшим снятием ИК-спектров и расчетом отношений оптических плотностей полос поглощения 765 и 1240 см^{-1} .

Сополимеризацию проводили при различных соотношениях мономеров ДАБИЦ : ВА. С целью нахождения оптимальных условий по воспроизведимости результатов каждый образец сополимера при определенном соотношении мономеров и заданных температуре ($75\pm0,5^\circ$) и времени получали неоднократно. Механизм сополимеризации ДАБИЦ с ВА и скорости соответствующих актов представлены в таблице, из которой следует, что акты 1–4 дают линейные, а в акте 5 образуются разветвленные полимеры. Но так как сополимеризация проводилась при малой конверсии мономеров (не более 10%), то для расчета констант сополимеризации акт 5 не учитывался [1]. При расчете констант сополимеризации использовали уравнение

ние Файнемана — Росса для сополимеризации бифункциональных соединений с монофункциональными [1]

$$\frac{F}{f}(f-1) = \frac{r_1}{2} \frac{F^2}{f} - 2r_2,$$

где F = ДАБИЦ/ВА — мольное отношение компонентов в мономерной фазе;
 f = (ДАБИЦ/ВА)_n — мольное отношение компонентов в полимерной фазе;

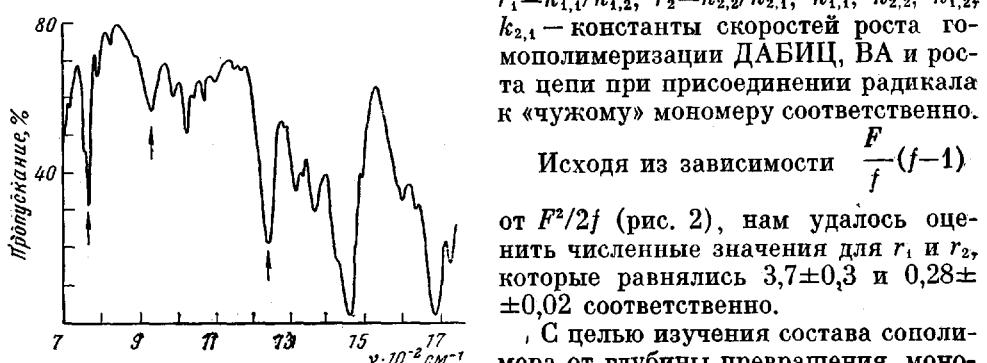


Рис. 1. ИК-спектр сополимера ДАБИЦ—ВА (0,5 : 1,0)

из которого видно, что в начальный период времени сополимер обогащен ДАБИЦ, что подтверждается значениями констант сополимеризации r_1 и r_2 .

С целью определения возможности прохождения акта 5 исследовали структуру сополимера при разных степенях конверсии мономеров. Метод-

Исходя из зависимости $\frac{F}{f}(f-1)$

от $F^2/2f$ (рис. 2), нам удалось оценить численные значения для r_1 и r_2 , которые равнялись $3,7 \pm 0,3$ и $0,28 \pm 0,02$ соответственно.

С целью изучения состава сополимера от глубины превращения мономеров была определена зависимость (ДАБИЦ/ВА)_n от продолжительности реакции сополимеризации. Данная зависимость приведена на рис. 3,

Важнейшие акты процесса сополимеризации и их скорости

Последовательность актов	Вид реакций *	Скорость акта
1	$M_1 \cdot + M_1 \xrightarrow{k_{1,1}} M_1 \cdot$	$k_{1,1} (M_1 \cdot) (2M_1)$
2	$M_1 \cdot + M_2 \xrightarrow{k_{1,2}} M_1 M_2 \cdot$	$k_{1,2} (M_1 \cdot) (M_2)$
3	$M_2 \cdot + M_2 \xrightarrow{k_{2,2}} M_2 \cdot$	$k_{2,2} (M_2 \cdot) (M_2)$
4	$M_2 \cdot + M_1 \xrightarrow{k_{2,1}} M_1 \cdot$	$k_{2,1} (M_2 \cdot) (2M_1)$
5	$M_2 \cdot + M_1 M_2 \xrightarrow{k_{2,2}} M_1 \begin{cases} M_2 \\ M_2 \end{cases}$	$k_{2,2} (M_2 \cdot) (M_1 M_2 \cdot)$

дом ИК-спектроскопии в сополимере обнаружены непрореагировавшие аллильные группы и рассчитано их количество. Из рис. 4 видно, что количество свободных аллильных групп в чистом сополимере составляет 23–25% от исходного количества аллильных групп в чистом ДАБИЦ и остается постоянным до глубокой степени превращения мономеров. Полученный сополимер хорошо растворяется в хлорсодержащих углеводородах, кетонах, ароматических углеводородах, но не растворяется в алифатических углеводородах. Растворимость сополимера в широких классах растворителей свидетельствует в пользу отсутствия трехмерной сетки в заданных условиях сополимеризации.

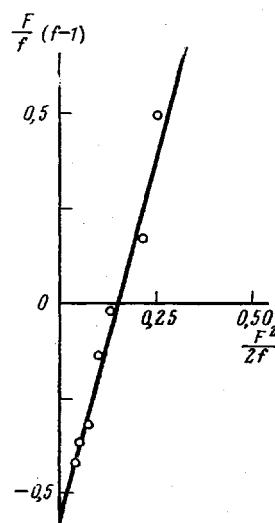


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $F/f(f-1)$ от $F^2/2f$.

Рис. 3. Зависимость $(ДАБИЦ/ВА)_n$ в сополимере от времени сополимеризации при 75° . Здесь и на рис. 4: $[ДАБИЦ]_0=0,5$; $[ВА]_0=1,0$; $[ПВ]_0=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Рис. 4. Зависимость количества оставшихся аллильных групп в сополимере N от времени реакции (за 100% принято количество двойных связей в чистом ДАБИЦ) при 75°

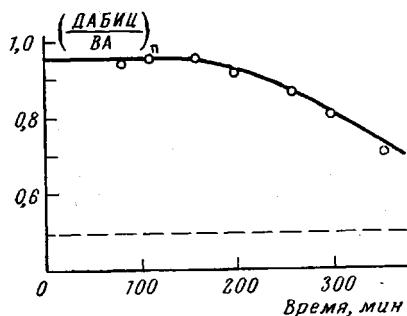


Рис. 3

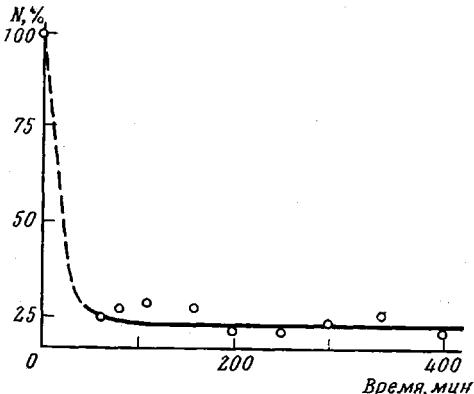
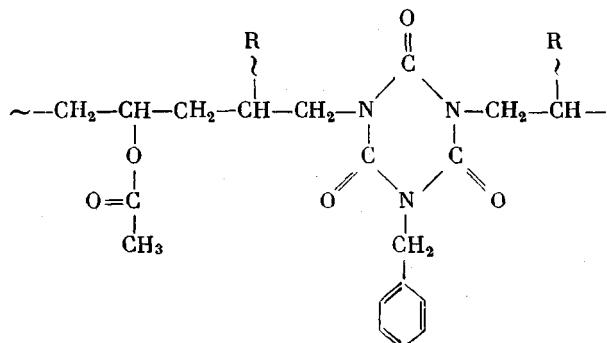
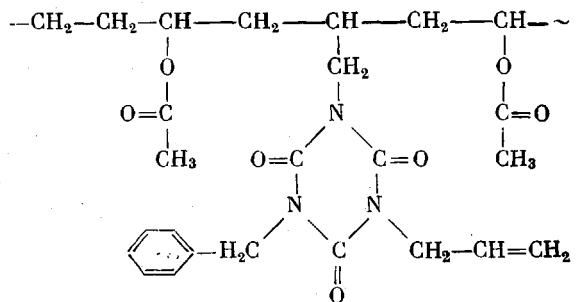


Рис. 4

Оставшиеся аллильные группы в сополимере в дальнейшем не изменяются, по-видимому, из-за стерических препятствий и медленной диффузии свободных радикалов в пространство макроцепи сополимера. В конечном виде часть цепи сополимера ДАБИЦ с ВА можно представить как





Государственный научно-исследовательский
и проектный институт полимерных kleев
им. Э. Л. Тер-Газаряна

Поступила в редакцию
20 X 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. R. W. Roth, R. F. Church, J. Polymer Sci., 55, 41, 1961.
 2. K. Crauwels, G. Smets, Bull. Soc. chim. belges, 59, 182, 1950.
 3. Л. И. Човник, К. К. Хоменкова, З. И. Пазенко, К. А. Корнев, Пласт. массы, 1966, № 10, 10.
 4. А. Н. Айрапетян, Г. Т. Есаян, Тезисы 10-й республиканской научно-технической конференции аспирантов общественной аспирантуры, Ереван, 1973, стр. 75.
 5. А. Ф. Николаев, К. В. Белгородская, Н. И. Дувакина, Е. Д. Андреева, Высокомолек. соед., Б11, 844, 1969.
 6. Общий практикум по органической химии, под ред. А. Н. Коста, «Мир», 1965.
 7. Л. Г. Балицкая, С. В. Лаптев, К. К. Хоменкова, К. А. Корнев, Укр. химич. ж., 39, 378, 1973.
 8. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами, под ред. А. Вайсберга, «Химия», 1967.

УДК 541.64:547 (315.2+35)

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА ПРОЦЕСС ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА В ПРИСУТСТВИИ π -АЛЛИЛ- И π -КРОТИЛНИКЕЛЬГАЛОГЕНИДОВ

A. И. Каданцева, И. А. Матвеева, В. А. Вашкевич

Ранее было показано [1], что при полимеризации бутадиена в присутствии α -кетонильникельбромида (КНБ) и α -кетонильникельиодида (КНИ) в растворителях с электронодонорными свойствами (хлорбензол, дихлорэтан, нитробензол) сохраняется зависимость скорости процесса от концентраций мономера и инициатора, наблюдаемая в бензоле [2], и величина скорости полимеризации изменяется симбатно диэлектрической проницаемости среды.

Обработка экспериментальных данных показала, что уравнение Кирквуда, учитывающее только диполь-дипольное взаимодействие реагирующих молекул, приложимо к описанию функциональной зависимости константы скорости полимеризации от диэлектрической проницаемости среды. Об этом свидетельствует линейный характер зависимости логарифма константы скорости реакции от величины $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$, графически изображенной на рис. 1. Отсюда можно сделать вывод об отсутствии специфического взаимодействия вышеупомянутых растворителей с α -кетоцианиль-галогенидами.

В работе [3] было высказано предположение о том, что в реакциях инициирования и роста цепи активной формой π -аллильного комплекса является мономерная форма, которая находится в равновесии с димерной. Возрастание скорости полимеризации бутадиена с увеличением полярно-