

6. Н. В. Вострилова, Т. Ф. Короткова, Х. У. Усманов, Структура и модификация хлопковой целлюлозы, ФАН, 1966, стр. 46.
7. В. А. Каргин, С. П. Папков, З. А. Роговин, Ж. физ. химии, 9, 156, 607, 793, 1937; Ж. физ. химии, 13, 206, 1939.
8. В. И. Кленин, Труды молодых ученых, Изд-во Саратовского ун-та, 1965, стр. 160.
9. С. Ю. Шеголев, В. И. Кленин, Оптика и спектроскопия, 31, 794, 1971.
10. А. S. Buntakov, V. M. Averyanova, J. Polymer Sci., C 38, 109, 1972.
11. Г. Н. Тимофеева, А. С. Буняков, В. М. Аверьянова, Высокомолек. соед., Б17, 685, 1975.
12. A. Kuppel, H. Bittiger, E. Husemann, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 250, 623, 1972.
13. R. Koningsveld, Advances in Colloid and Interface Sci., 2, 152, 1972.
14. P. T. van Emmerik, C. A. Smolders, Europ. Polymer J., 9, 293, 1973.

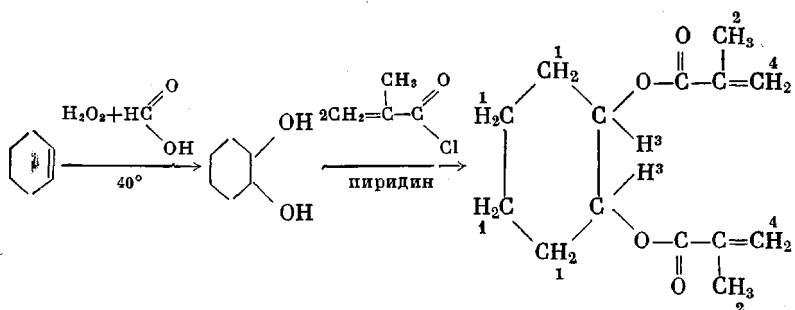
УДК 541(127+64):542.952

## О КИНЕТИКЕ РЕГУЛИРУЕМОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРИ ГЛУБОКИХ СТЕПЕНЯХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

*Г. В. Леплянин, Л. Х. Бикчурин, С. Р. Рафиков*

Проведение полимеризации без гель-эффекта, т. е. полимеризации в строго заданном температурном режиме, является одной из интересных как в практическом, так и теоретическом плане задач полимеризации при глубоких степенях превращения. Известен ряд методов регулирования радикальной полимеризации [1–3], которые позволяют проводить процесс с пониженным гель-эффектом. Процесс сополимеризации в подобном плане не рассматривался. В данной работе мы попытались применить методы регулирования радикальной полимеризации при глубоких степенях превращения, разработанные для гомополимеризации, к регулированию сополимеризации, выбрав для этого систему, содержащую полифункциональный мономер, где проявление гель-эффекта наиболее показательно.

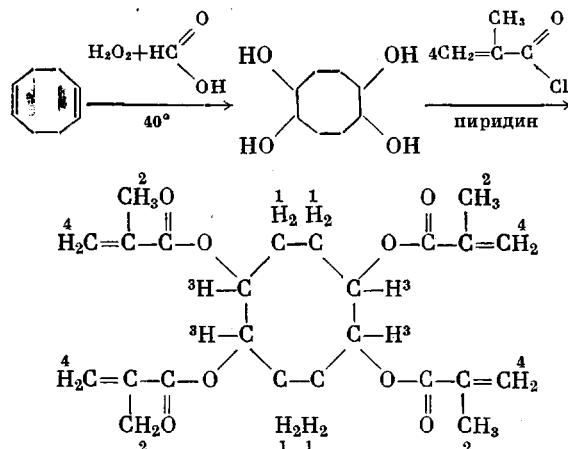
Метилметакрилат (ММА) очищали от стабилизатора обычными методами и перегоняли в вакууме. Для сополимеризации использовали фракцию с т. кип. 42°/100 тор. Транс-1,2-диметакрилоксциклогексан (ДМЦГ) синтезировали по схеме



Циклогексен и транс-1,2-циклогександиол получали по методикам [4] и [5]. Для синтеза ДМЦГ в реакционную колбу помещали 7 г (0,0603 моля) циклогександиола, растворенного в 40 мл сухого пиридина, 0,1 г гидрохинона и при охлаждении смеси холодной водяной баней прикашивали 13,4 г (0,128 моля) свежеперегнанного хлорангидрида метакриловой кислоты. Смесь нагревали в течение 1 часа при  $100^\circ$ , затем выливали в холодную воду и целевой продукт экстрагировали серным эфиром. Эфирный экстракт промывали 5%-ным раствором  $\text{KOH}$ , водой, сушили над свежепрокаленным  $\text{MgSO}_4$  и пропускали через колонку с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . После полного удаления серного эфира выход продукта составлял 57,8% от теоретич. Отсутствие в продукте гидрохинона контролировали методом тонкослойной хроматографии (ТСХ), чистоту – методом ГЖХ. Найдено, %: С 66,76, Н 7,99; вычислено %: С 66,7, Н 7,94.

В ИК-спектре соединения присутствовало поглощение  $1730 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{COOR}$ ). Спектр ПМР содержал сигналы протонов циклогексанового кольца ( $\text{H}^1, \text{H}^3$ ), метильных ( $\text{H}^2$ ) и метиленовых групп ( $\text{H}^4$ ):  $\text{H}^1 - 1,25-2,15$ ;  $\text{H}^2 - 1,77$ ;  $\text{H}^3 - 4,75$  и  $\text{H}^4 - 5,35$  и 5,9 м. д. Таким образом, все спектральные характеристики согласуются с приписываемой ДМЦГ структурой.

*Транс*-1,2-*транс*-5,6-тетраметакрилоксициклооктан (ТМЦО) синтезировали по схеме



1,2 г (0,0068 моля) 1,2,5,6-циклооктантетраола, 0,1 г гидрохинона растворяли в 17 мл сухого пиридина и при охлаждении и перемешивании прикашивали 10 г (0,0955 моля) хлорангидрида метакриловой кислоты. Реакционную смесь нагревали при  $100^\circ$  в течение 2 час. Продукт реакции выливали в холодную воду и экстрагировали серным эфиром. Эфирный экстракт промывали 5%-ным раствором KOH, водой, сушили над  $\text{MgSO}_4$  и пропускали через колонку с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . После удаления серного эфира получали продукт в виде бесцветной жидкости. Выход 0,2976 г (10% от теоретич.). Найдено, %: С 64,98; Н 7,05; вычислено, %: С 64,28; Н 7,12.

Чистоту продукта контролировали методом ТСХ. ИК-спектр соединения содержал полосу  $1720 - 1740 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{COOR}$ ). Данные ПМР ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{H}^1 - 1,55 - 2,25$ ;  $\text{H}^2 - 1,85$ ;  $\text{H}^3 - 4,87$  и  $\text{H}^4 - 5,2$  и 5,6; 5,9 и 6,15 м. д.

ДАК, перекись бензола (ПБ), бензил (дibenзоил) многократно перекристаллизовывали из метанола, сушили в вакуме до постоянного веса при комнатной температуре;  $T_{\text{пл}}$  ДАК  $103,5^\circ$ , ПБ  $105^\circ$ , бензоила  $95^\circ$ . Элементарную серу, нитробензол и бромистый аллил очищали обычными методами; их физические контакты совпадали с литературными [6].

Кинетику полимеризации изучали дилатометрически с использованием дилатометров Шульца – Ефимова. В качестве затворной жидкости использовали очищенный глицерин. Полимеризацию проводили в термостатах или проточных кюветах, температуру в которых поддерживали с точностью  $\pm 0,05^\circ$ . Для облучения системы светом использовали лампу ПРК-2М, работавшую в стабилизированном режиме на расстоянии 14 см от дилатометра. Использовали полный свет лампы, фильтрованный через молибденовое стекло.

Особенности кинетики радикальной полимеризации при глубоких степенях превращения [1, 2], обусловленные диффузионным контролем элементарных реакций, наиболее ярко проявляются при гомо- и сополимеризации полифункциональных мономеров [7], в том числе и диметакрилатов. Однако при сополимеризации, вследствие различной реакционной способности сомономеров, кинетики процесса имеет и специфические черты. Исследуя сополимеризацию ДМЦГ и ТМЦО с MMA, мы обнаружили, что скорость сополимеризации в стадии гель-эффекта с увеличением содержания ди(тетра)метакрилата в смеси сначала увеличивается, а затем уменьшается (рис. 1, а, б). Вероятно, эту зависимость можно объяснить следующим образом. Естественно, повышение концентрации полифункционального мономера приводит к увеличению степени густоты сетки образующегося трехмерного полимера. Однако густота сетки скаживается на ограничении подвижности макрорадикалов и, как следствие, на диффузионном контроле реакции обрыва цепей только до определенного предела. Если бы сомономеры обладали одинаковой реакционной способностью, то увеличение густоты сетки (концентрации полифункционального мономера) выше этого предела не приводило бы к дальнейшему изменению скорости сополимеризации. Различия в активностях сомономеров и их радикалов, как правило, приводят к уменьшению общей скоп-

ности сополимеризации при введении одного из сомономеров в другой [8, 9]. Наблюдаемые экстремальные зависимости скорости сополимеризации от состава смеси могут быть обусловлены конкуренцией процессов увеличения скорости за счет образования трехмерного полимера и ее уменьшения за счет различной активности сомономеров. Трехмерная структура образующегося сополимера сказывается и на поведении ингибиторов в такой системе. Так, слабые ингибиторы, ингибирующий эффект

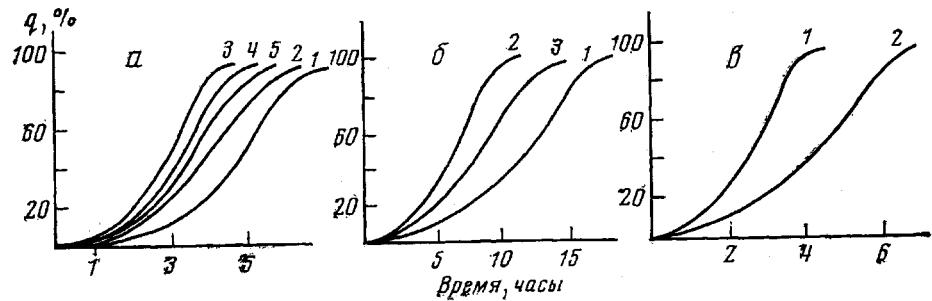


Рис. 1. Зависимость конверсия  $q$  — время при сополимеризации ММА с ДМЦГ (а, б) и ТМЦО (б)

Содержание в смеси, вес. %: а — ДМЦГ: 1 — 2,29; 2 — 4,3; 3 — 8,33; 4 — 10,60; 5 — 17; б — ТМЦО: 1 — 2,0; 2 — 4,0; 3 — 8,0; в — ДМЦГ (7,8 вес. %) без ингибитора (1) и в присутствии 0,5 вес. % и нитробензола (2). Инициатор — ДАК (0,03 вес. %), 60°

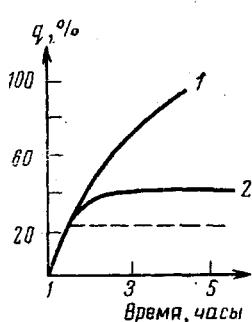


Рис. 2

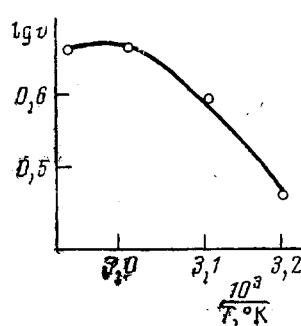


Рис. 3

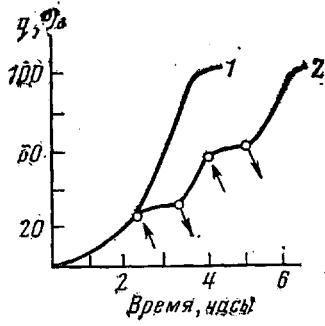


Рис. 4

Рис. 2. Кинетические кривые пост-эффектов при сополимеризации системы ММА + 7,9 вес. % ДМЦГ при 40°; сенсибилизатор — бензил 0,05 вес. %: 1 — без ингибитора; 2 — в присутствии 0,5 вес. % нитробензола

Рис. 3. Зависимость Аррениуса для сополимеризации системы ММА + 8,0 вес. % ДМЦГ в присутствии 0,05 вес. % ДАК и 0,1 вес. % бромистого аллила

Рис. 4. Кинетические кривые сополимеризации системы ММА + 8,0 вес. % ДМЦГ (инициатор ПБ — 0,05 вес. %, 60°) в присутствии 0,05 вес. % серы при периодическом облучении системы светом ПРК-2М; ↑ — свет включен; ↓ — выключен; 1 — нерегулируемый, 2 — регулируемый процесс

которых при гомополимеризации проявляется только при глубоких степенях превращения [10], при трехмерной сополимеризации выступают в роли замедлителей, снижая скорость сополимеризации на всем протяжении процесса (рис. 1, в); это еще раз свидетельствует о том, что обрыв цепей в таких системах контролируется диффузией, начиная с начальных степеней превращения.

Представлялось интересным изучить на примере сополимеризации полифункциональных мономеров возможность использования методов проведения полимеризации без гель-эффекта, разработанных ранее для гомополимеризации [10—13]. Вероятно, что если эти методы применимы

для проведения сополимеризации без гель-эффекта полифункциональных мономеров, т. е. в случаях, где гель-эффект проявляется весьма интенсивно, то они могут быть использованы и в других, самых разнообразных, сополимеризующихся системах.

Метод слабых ингибиторов [10], хотя в данном случае слабые ингибиторы выступают в роли замедлителей (рис. 1, в), может использоваться для снижения гель-эффекта на любых степенях превращения. Прекращение инициирования приводит к быстрому снижению скорости сополимеризации до нулевого значения (рис. 2).

Из рис. 3 видно, что зависимость Аррениуса при сополимеризации ДМЦГ с ММА в присутствии бромистого аллила при высоких температурах отклоняется от прямой в сторону уменьшения скорости. Повышение температуры в полимеризующейся системе приводит, как и в случае гомополимеризации, к усилению ингибирующего влияния бромистого аллила; таким образом, авторегулирующие добавки [11] могут использоваться и в сополимеризующихся системах. Для проведения сополимеризации в заданном температурном режиме возможно также использовать и метод фотоингибирования [12, 13]. Скорость сополимеризации в этом случае замедляется при действии на систему света (рис. 4). Следовательно, используя периодическое облучение, можно проводить процесс сополимеризации с желаемой скоростью.

Институт химии Башкирского  
филиала АН СССР

Поступила в редакцию  
7 V 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Гладышев, К. М. Гибов, Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования, Изд-во АН КазССР, 1968.
2. Г. П. Гладышев, В. А. Попов. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, «Наука», 1974.
3. Г. В. Леплянин, Сб. Синтез и свойства полимеров, Уфа, 1974.
4. К. Вейганд-Хильгетаг, Методы эксперимента в органической химии, «Химия», 1968, стр. 672.
5. Синтезы органических препаратов, Сб. 4, под ред. Б. А. Казанского, Изд-во иностр. лит., 1953.
6. Справочник химика, том II, «Химия», 1971.
7. Г. В. Королев, Л. И. Махонина, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 3, 198, 1961.
8. К. Бемфорд, У. Барб, А. Джентинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации винильных соединений, Изд-во иностр. лит., 1961.
9. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1973.
10. Г. П. Гладышев, С. Р. Рафиков, Н. Б. Чурбакова, Докл. АН СССР, 165, 133, 1965.
11. Г. П. Гладышев, С. Р. Рафиков, Изв. АН КазССР, серия химич., 1966, № 2, 3.
12. Г. П. Гладышев, Г. В. Леплянин, Высокомолек. соед., A9, 2438, 1967.
13. Т. Я. Смирнова, Г. П. Гладышев, С. Р. Рафиков, Докл. АН СССР, 170, 118, 1966.

УДК 539.3:541.64

#### РАЗРУШЕНИЕ КРИСТАЛЛИТОВ ПРИ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ВЫТЯЖКЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Ю. В. Киссин, Н. М. Фридман, В. В. Америк

Ориентационная вытяжка кристаллических полиолефинов сопровождается существенным изменением всех подуровней надмолекулярной структуры полимеров и, прежде всего, сильной деформацией или полным разрушением сферолитов [1, 2]. Сравнительно малоизученным остается, однако, вопрос, затрагиваются ли при подобной перестройке самые первичные элементы надмолекулярной структуры — кристаллические пачки,