

цах гидроокиси кальция и тем самым замедляют процесс солевой вулканизации. Кроме того, образовавшиеся в процессе вулканизации ковалентные связи уменьшают подвижность полимерных цепей, что также снижает скорость реакции солеобразования. Из систем комбинированной вулканизации сополимеров БНЭФ наибольшее подавляющее влияние на солевую вулканизацию оказывает перекись дикумила, наименьшее — тиурам.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
30 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Долгопоск, В. Н. Рейх, Е. И. Тинякова, А. Е. Калаус, З. А. Корюшенко, Е. Г. Сладкевич, Каучук и резина, 1957, № 6, 1.
2. H. P. Brown, Rubber Chem. and Technol., 30, 1347, 1957.
3. H. P. Brown, Rubber Chem. and Technol., 36, 93, 1963.
4. З. Н. Тарасова, Б. А. Догадкин, М. И. Архангельская, С. Б. Петрова, Коллоидн. ж., 22, 253, 1960.
5. Ф. Е. Куперман, Б. К. Карлин, Каучук и резина, 1964, № 1, 10.
6. Э. В. Зимин, Б. А. Долгопоск, В. Н. Рейх, Т. Д. Хрусталева, Каучук и резина, 1963, № 1, 5.
7. А. В. Лебедев, А. И. Езриелев, А. Б. Пейзнер, Л. В. Уткина, Авт. свид. 248246, 1964; Бюлл. изобретений, 1969, № 24.
8. Э. Я. Дервиц, М. Г. Каплун, А. И. Езриелев, В. Г. Кудряшева, Каучук и резина, 1972, № 9, 8.
9. Т. А. Смирнова, Производство шин, РТИ и АТИ, 1973, № 1, 1.
10. Т. Е. Юрчук, Э. В. Зимин, Каучук и резина, 1975, № 10, 11.
11. И. Я. Поддубный, Е. Г. Эренбург, Е. И. Старовойтова, Докл. АН СССР, 120, 535, 1958.
12. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 250.
13. Д. Н. Хаслам, Г. А. Виллис, Идентификация и анализ полимеров, «Химия», 1971, стр. 90.

УДК 541.64:547(538.141+35)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИХ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ СО СТИРОЛОМ

В. П. Редько, В. К. Скубин, Д. Ф. Кутенов, В. В. Коршак

Цель настоящей работы — изучение кинетических особенностей процесса сополимеризации полидиэтиленгликольмалеинатов (ДМ), синтезированных в присутствии ферроцена (Ф) и его алкилпроизводных: 1,1'-диметилферроцена (ДМФ), 1,1'-диэтилферроцена (ДЭФ), 1,1'-дипропилферроцена (ДПФ), 1,1'-дибутилферроцена (ДБФ).

Для исследования были выбраны ферроценсодержащие ненасыщенные полиэферы (ФНП) с к.ч. 45, синтезированные по описанной ранее методике [1] и совмещенные при температуре 90° с 40 вес.% стирола. Различная реакционная способность синтезированных ненасыщенных полиэфиров обусловлена наличием в цепи различных алкилпроизводных Ф. Для краткости написания синтезированных полиэферы обозначали: ДМ-0,003 Ф, ДМ-0,003 ДМФ, ДМ-0,003 ДЭФ, ДМ-0,003 ДПФ, ДМ-0,003 ДБФ. Количество Ф и алкилпроизводного составляло 0,003 моля на моль малеинового ангидрида.

Малеиновый ангидрид очищали двукратной перекристаллизацией из бензола и возгонкой в вакууме. Диэтиленгликоль брали марки х.ч. Стирол, отмытый от ингибитора и высушенный над CaCl_2 , перегоняли при $44-45^\circ/20 \text{ тор}$; n_D^{20} 1,5463. Перекись бензоила (ПБ) очищали многократным высаживанием из раствора хлороформа метанолом. Ферроцен перекристаллизовывали из смеси бензола с гептаном (1 : 1), ММ ферроцена 186,04, d_4^{20} 1,3490, т. пл. 174° , т. возг. 100° . Алкилпроизводные, синтезированные по модифицированным методикам [2], имели следующие характеристики: ДМФ — n_D^{33} 1,5900, т. кип. $252-255^\circ/5 \text{ тор}$; ДЭФ — n_D^{20} 1,5785, d_4^{20} 1,1840, т. кип. $120-125^\circ/5 \text{ тор}$; ДПФ — n_D^{20} 1,5545, d_4^{20} 1,1500, т. кип. $125-130^\circ/4 \text{ тор}$; ДБФ — n_D^{20} 1,5400, d_4^{20} 1,6500, т. кип. $155-160^\circ/4 \text{ тор}$.

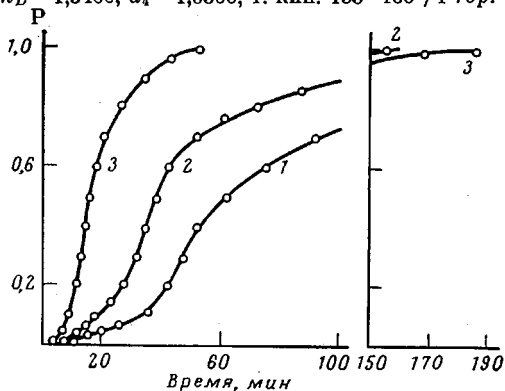


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость степени завершенности p реакции сополимеризации полиэфира ДМ-0,003 ДПФ со Ст от времени при 20 (1), 30 (2) и 40° (3) под действием 3% ПБ

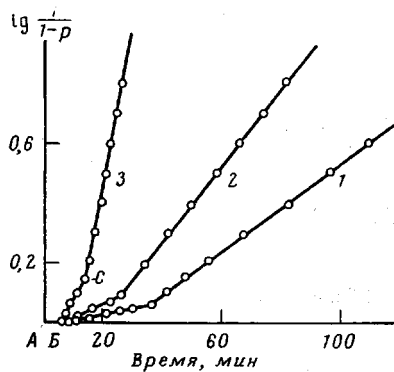


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $\lg \frac{1}{1-p}$ от времени реакции сополимеризации полиэфира ДМ-0,003 ДПФ со Ст при 20 (1), 30 (2) и 40° (3) под действием 3% ПБ

Сополимеризацию проводили в запаянных полиимидных ампулах в термостабилируемой жидкости. Кинетику сополимеризации исследовали по описанной ранее методике [3]. Константы скорости реакции сополимеризации рассчитывали по уравнению [3].

$$k = \frac{2,303}{\tau - \tau_0} \lg \frac{1}{1-p},$$

где τ — продолжительность реакции, сек., τ_0 — индукционный период реакции, сек., p — степень завершенности реакции.

На основании полученных данных при исследовании каталитической активности Φ и его алкилпроизводных на процесс полиэтерификации [4] естественно было предположить, что полиэфиры, синтезированные в присутствии различных алкилпроизводных Φ , должны обладать различной реакционной способностью при отверждении.

На рис. 1 показаны кинетические кривые сополимеризации ДМ, модифицированных ДПФ и их анаморфозы в координатах $\lg \frac{1}{1-p}$ от τ

рис. 2 и вычислены константы скорости иницирования k_1 и сополимеризации k_2 . Энергию активации определяли графически. Данные о сополимеризации указанных полиэфиров со стиролом приведены в таблице.

Из полученных кинетических кривых отверждения (рис. 2) отчетливо виден участок АБ, соответствующий индукционному периоду, характерному для полимеризации в присутствии ингибитора; вес образца при этом не изменяется.

На втором участке ВС начинается изменение веса образца, свидетельствующее о начале процесса. Наблюдаемое изменение наклона прямых указывает на то, что изучаемые реакции протекают с переменной константой скорости. Однако порядок реакции при этом не изменяется.

Все экспериментальные точки хорошо укладываются на прямые до и после излома. Возрастание скорости реакции можно объяснить, по-видимому, тем, что на начальной стадии процесса часть радикалов взаимодействует с ингибитором, соотношение скоростей роста и обрыва цепи является постоянным.

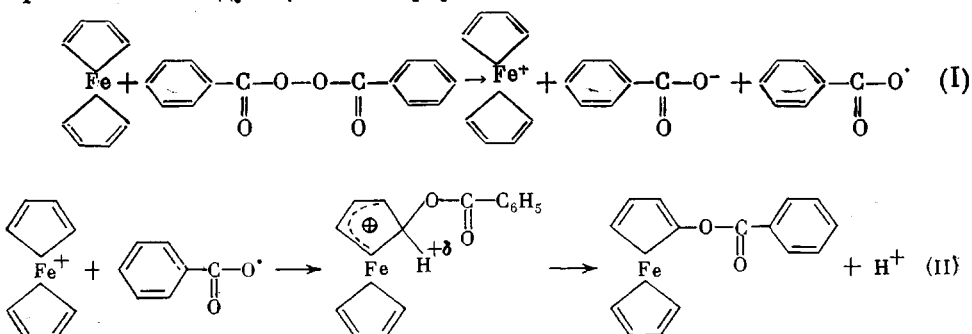
Кинетические характеристики процесса сополимеризации 60% стирольных растворов ФНП под действием 3 вес.% ПБ

Полиэфир	T, °C	k ₁ · 10 ⁴ , сек ⁻¹	k ₂ · 10 ⁴ , сек ⁻¹	E _a , ккал/моль
ДМ-0,003 Ф	20	0,20±0,05	3,04±0,03	16,6±1
	30	0,64±0,05	8,57±0,01	
	40	1,60±0,01	14,97±0,02	
ДМ-0,003 ДМФ	20	0,73±0,03	2,1±0,03	6,5±1
	30	1,1±0,05	5,7±0,02	
	40	1,6±0,05	7,5±0,05	
ДМ-0,003 ДЭФ	20	2,35±0,01	4,7±0,05	7,0±1
	30	3,45±0,02	6,9±0,05	
	40	5,37±0,04	9,5±0,05	
ДМ-0,003 ДПФ	20	0,74±0,02	2,67±0,01	8,2±1
	30	1,26±0,02	4,67±0,02	
	40	1,86±0,03	9,2±0,04	
ДМ-0,003 ДБФ	20	2,63±0,03	5,27±0,05	8,0±1
	30	4,07±0,04	6,51±0,06	
	40	6,31±0,04	8,8±0,07	

С уменьшением концентрации ингибитора и увеличением концентрации радикалов реакция роста цепи будет протекать с большой скоростью, что и приводит к наблюдаемому увеличению общей скорости реакции сополимеризации.

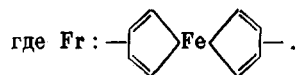
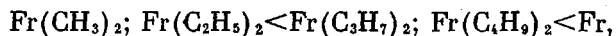
Решающим фактором при отверждении ферроценсодержащих ненасыщенных полиэфиров является электронная плотность на атоме металла. В зависимости от того, насколько близко от атома металла расположена электронно-акцепторная карбонильная или ненасыщенная группы, а также от наличия сложэфирного кислорода, электронная плотность на атоме металла изменяется и определяется величиной его окислительно-восстановительного потенциала [5].

Реакция разложения ПБ под действием Ф и его алкилпроизводных протекает по следующей схеме [6]:



Использование Ф и его алкилпроизводных в количествах, превышающих оптимальные, приводит к снижению их эффективности как ускорителей в реакциях сополимеризации, так как при этом реакция взаимодействия бензоатных радикалов с катионом феррициния II преобладает по сравнению со скоростью образования бензоатных радикалов по уравнению (I).

Реакционная способность ФНП в зависимости от природы заместителя циклопентадиенильных колец Ф в цепи полиэфира уменьшается в ряду



Такая зависимость находится в соответствии с величинами окислительно-восстановительных потенциалов, определенных для Ф ($-0,245 \text{ в}$), некоторых дизамещенных, например, ДЭФ ($-0,150 \text{ в}$) [6] и полученных значений энергий активации процесса сополимеризации (таблица). Вследствие индуктивного влияния электронодонорных заместителей на реакционный центр — атом железа, облегчается передача одного из его валентных электронов ПБ, т. е. легче происходит окисление Ф до катиона феррициния [6].

Таким образом, на основании данных таблицы можно сделать вывод что наличие донорного заместителя, например, CH_3 -группы, в циклопентадиенильных кольцах Ф, находящегося в полимерной цепи, приводит к уменьшению энергии активации инициирования реакции сополимеризации.

ФНП, содержащие в своем составе металл переменной валентности Fe^{++} , обладают способностью вступать в реакцию сополимеризации не только со стиролом, но и с такими мономерами, как диметакриловый эфир триэтиленгликоля, дивиниловый эфир адипиновой кислоты и диаллиловый эфир изофталевой кислоты.

Отверждение таких полиэфиров происходит быстро при комнатной температуре в присутствии одного перекисного инициатора, образуя сополимеры с высокими физико-механическими показателями.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
25 V 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Редько, В. К. Скубин, Д. Ф. Кутепов, В. В. Коршак, *Высокомолек. соед.*, **Б15**, 3, 1973.
2. В. П. Редько, Диссертация, 1974.
3. Л. И. Зотов, Л. Н. Седов, *Пласт. массы*, 1969, № 9, 68.
4. Д. Ф. Кутепов, В. П. Редько, В. К. Скубин, *Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева*, **74**, 123, 1973.
5. Э. Г. Перевалова, С. П. Губин, С. А. Смирнова, А. Н. Несмеянов, *Докл. АН СССР*, **155**, 857, 1964.
6. W. Kern, R. Schulz, *Makromolek. Chem.*, **13**, 210, 1954.

УДК 541.64:546.47

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГЛИКОЛИДА С ИНИЦИАТОРОМ ZnCl_2

Г. С. Сангина, Е. Б. Людвиг, Э. С. Петров

Подробное исследование процесса катионной полимеризации гликолида в расплаве с инициатором SbF_5 показало [1, 2], что этот процесс протекает по механизму, характерному для процессов катионной полимеризации лактонов [3], осложненному наличием ассоциации свободных ионов в ионные пары.

В настоящей работе исследован вопрос полимеризации гликолида в расплаве под действием ZnCl_2 . Работа преследовала двоякую цель: во-