

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПИПЕРИЛЕНА С ВИНИЛЬНЫМИ МОНОМЕРАМИ

Воробьева А. И., Леплянин Г. В., Рафиков С. Р.

Известно, что пиперилен менее склонен к радикальной полимеризации по сравнению с другими диенами [1]. Он образует димеры и каучукоподобные полимеры лишь при высоких температурах и давлениях [2, 3]. Известны эмульсионные методы получения гомо- и сополимеров пиперилена [4], а также под действием ионизирующих излучений [5]. Однако данных о получении полимеров на основе пиперилена с достаточной высокими выходами и молекулярными массами по свободнорадикальному механизму в массе или растворе в литературе не имеется.

В данной работе приводятся результаты исследований по кинетике сополимеризации пиперилена с метакриловой (МАК) и акриловой (АК) кислотами и изучению некоторых свойств получаемых сополимеров.

Пиперилен 99%-ной чистоты состава 55% *транс*- и 45% *цис*-формы перегоняли (42–43°) и разделяли на *цис*- и *транс*-пиперилены по известным методикам [6] на колонке с числом теоретических тарелок 21. *Цис*-пиперилен: т. кип. 43,0°; n_D^{20} 1,4350; характерные полосы в ИК-спектре: 675, 730 $см^{-1}$ (*цис*-C=C); 780, 910 ($CH_2=CHR$); *транс*-пиперилен: т. кип. 41,5; n_D^{20} 1,4308; характерные полосы в спектре 965 $см^{-1}$ (*транс*-C=C); 780, 910, 1005 $см^{-1}$ ($CH_2=CHR$).

МАК сушили над безводным хлористым кальцием и дважды перегоняли в вакууме. Для полимеризации использовали фракцию с т. кип. 44,5°/2 *тор*; n_D^{20} 1,4315, d_4^{20} 1,015. АК очищали аналогично, использовали фракцию с т. кип. 40°/22 *тор*, n_D^{20} 1,4224 и d_4^{20} 1,0511.

3-Метилгептатриен-1,4,6 (МГПТ) синтезировали по методике [7] и очищали двойной перегонкой. В работе использовали фракцию с т. кип. 114–116, n_D^{20} 1,462, d_4^{20} 0,755. Чистоту МГПТ контролировали хроматографически. ММА, стирол, акрилонитрил (АН) очищали по обычным методикам [8], сушили и дважды перегоняли в вакууме. Для полимеризации использовали фракции со следующими характеристиками: ММА – т. кип. 46°/100 *тор*, n_D^{20} 1,4130; стирол – т. кип. 42°/15 *тор*, n_D^{20} 1,5456; АН – т. кип. 77,3°/760 *тор*, n_D^{20} 1,3911.

ДАК трижды перекристаллизовывали из метилового спирта, сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса, т. пл. 102°. Растворители очищали по общепринятым методикам [9]; все использованные реактивы имели табличные характеристики.

Кинетику сополимеризации изучали dilatометрически в присутствии ДАК (0,05 вес. %). Dilатометры запаивали после вакуумирования при 10^{-3} – 10^{-4} *тор*.

Полимеры очищали трехкратным переосаждением из диоксана в петролейный эфир (т. кип. 40–60°) с последующей сушкой в вакууме при 60°. Состав сополимеров определяли элементным и функциональным (активный водород) анализами. Константы сополимеризации определяли по методу Майо – Льюиса [10].

Вязкость полимеров определяли в видоизмененном вискозиметре Уббелюде с вискозным уровнем [11]. Молекулярную массу определяли методом светорассеяния.

Нейтрализацию кислотных групп сополимера проводили 2%-ными спиртовыми растворами гидроокисей металлов в растворе (4–5%) ДМФ при температуре 50–90°. Нейтрализованный сополимер осаждали этиловым спиртом, сушили в вакууме при 40° до постоянного веса. Содержание металла в полимере определяли методом пламенной фотометрии. Для термомеханических испытаний порошков полимера прессовали в таблетки диаметром 6 и толщиной 2 мм при 1850 $кГ/см^2$ в течение 5 мин. Для снятия возникших при прессовании внутренних напряжений таблетки отжигали при температурах, близких к температурам стеклования данного полимера.

Дериватографические исследования проводили в атмосфере воздуха на дериватографе системы Паулик – Паулик – Эрден фирмы «МОН» при скорости нагревания 5 *град/мин*.

В массе и растворе в присутствии азосоединений и перекисей в интервале температур 40–100° пиперилен не полимеризуется и не вступает в сополимеризацию с такими мономерами как стирол, винилацетат, АН. Скорость сополимеризации пиперилена с ММА составляет ~0,1%/час. В то же время *цис*- и *транс*-формы пиперилена с большой скоростью сополимеризуются с МАК и АК. Зависимость состава сополимера пиперилена —

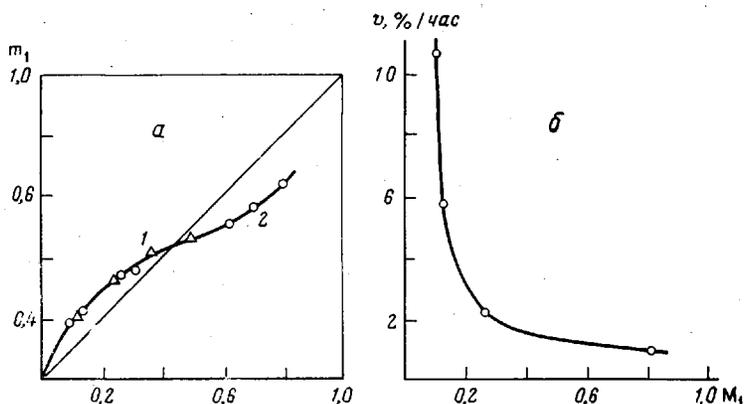
Таблица 1

Двойные и тройные сополимеры пиперилена

Опыт, №	Состав сополимера, мол.%			ММ	$[\eta]$, дл/г (диоксан, 25°)	Т. размягч., °С	Т. тек., °С
	пиперил- лен	МАК	М ₃ *				
1	48,2	51,8	0	41 330	0,69	99	147
2	34,5	65,5	0	—	0,65	123	194
3	17,9	82,1	0	—	—	142	203
4	31,6	20,3	48,1	87 200	0,67	120	161
5	41,6	40,5	17,9	121 650	0,72	86	140
6	43,6	50,4	6,0	99 500	0,60	121	165
7	7,6	61,6	30,8	—	0,34	138	182
8	17,4	55,0	27,3	—	0,38	134	180

* В качестве третьего сомономера (М₃) взяты: ММА (опыт 4), АН (опыт 5), стирол (опыт 6), МГПТ (опыты 7 и 8). В качестве М₂ в опытах 3 и 8 использована АК.

МАК от состава исходной смеси приведена на рисунке, а. Значения констант сополимеризации *цис*-(М₁) и *транс*-пиперилена (М₁') с МАК (М₂), определенные по методу Майо — Льюиса, при полимеризации в массе в присутствии 0,05 вес. % ДАК при 70° близки между собой и равны соответственно: $r_2=0,4$, $r_1=0,38$ и $r_2'=0,38$, $r_1'=0,33$. Приведенные данные свидетельствуют о сравнительно высокой относительной активности пиперилена при сополимеризации с МАК. Скорость сополимеризации падает с увеличением содержания пиперилена в исходной смеси (рисунок, б).



Зависимость состава сополимера (а) и скорости сополимеризации (б) пиперилена с МАК от состава исходной смеси при 70°, [ДАК]=0,05 вес. %: 1 — *цис*-пиперилен, 2 — *транс*-пиперилен

Пиперилен в присутствии МАК либо АК способен вступать в тройную сополимеризацию с такими мономерами как ММА, стирол, АН, МГПТ, образуя высокомолекулярные сополимеры. В табл. 1 приведены некоторые характеристики полученных сополимеров.

Из таблицы видно, что сополимеры пиперилена имеют сравнительно высокие температуры размягчения и текучести; температура интенсивного разложения сополимеров ~300°.

Как двойные, так и тройные сополимеры пиперилена прозрачны, имеют достаточно высокую молекулярную массу (табл. 1); отливкой из соответствующих растворителей (табл. 2) можно получать гибкие пленки.

На основе указанных сополимеров частичной нейтрализацией кислотных групп были получены иономеры с несколько более высокими температурами размягчения и текучести, инертные к растворителям (табл. 2).

Влияние нейтрализации кислотных групп сополимера пиперилена с МАК на термомеханические свойства и растворимость сополимера

Сополимер	Степень нейтрализации СООН-групп, %	Т. раз- мягч., °С	Т. тек., °С	Растворители
Пиперилен (81,0%) с МАК (19,0%)	0	93	147	Дioxан, ДМСО, ДМФ
То же	30	134	192	ДМФ

Кроме того, введением ионов таких металлов как Cu, Co, Ni, можно получить полимерные материалы, окрашенные в различные цвета. Благодаря тому, что ионы металлов, обуславливающие окраски полимера, входят в состав макромолекул, окраска полимеров устойчива и не меняется во времени.

Авторы выражают благодарность Ю. Б. Монакову, Н. В. Дувакиной за определение молекулярных масс сополимеров.

Институт химии Башкирского филиала
АН СССР

Поступила в редакцию
27 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Петров, М. Л. Генусов, Успехи химии, 24, 220, 1955.
2. G. Jenner, Ber. Binsenges Phys. Chem., 70, 1139, 1966; Chem. Abstrs, 66, 29815, 1967.
3. P. L. Brandt, Пат. США 3290275, 1966; Chem. Abstrs, 66, 48078, 1967.
4. Ch. P. van Dijk, F. J. Fr. van der Plas, Dutch, 77, 637, 1955; Chem. Abstrs, 50, 1353, 1956.
5. W. S. Anderson, Пат. США 3012950, 1958; Chem. Abstrs, 56, 10353, 1962.
6. И. Н. Назаров, Н. В. Кузнецов, А. И. Кузнецова, Ж. общ. химии, 25, 320, 1955.
7. Г. А. Толстиков, В. П. Юрьев, И. М. Салимгареева, С. Р. Рафиков, Авт. свид. 374263, 1973; Бюлл. изобретений, 1973, № 15.
8. Мономеры, Сб. статей под ред. В. В. Коршака, Изд-во иностр. лит., 1951.
9. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тунс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
10. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
11. С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 1, 1558, 1959.

УДК 541(64+127):547.39

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ИНГИБИРОВАННОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ФОРМАЗАНОВ

Суровцев Л. Г., Киселев В. В., Дворцов В. В.,
Хижняк Н. И.

Недавно были найдены новые сильные ингибиторы радикальной полимеризации ММА — трифенилформаза и его производные [1], а затем получены еще более сильные ингибиторы — 1-(2-метилтетразолил-5)-3-фенил-5-л-нитрофенилформаза и 1-(2-метилтетразолил-5)-3,5-дифенилформаза [2], способные проявлять свои ингибирующие свойства в широком температурном интервале. С целью расширения класса этих ингибиторов и выяснения влияния их ингибирующей способности в зависимости от строе-