

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Shibusaki, J. Polymer Sci., 5, A-1, 21, 1967.
2. Аналитическая химия полимеров, под ред. Г. Клайна, «Мир», 1965, стр. 193.
3. L. A. Wall, Nat. Bur. Standards Circ., 525, 239, 1953.
4. Л. Уолл, Фторполимеры, под ред. И. Л. Кнунианца, В. А. Пономоренко, «Мир», 1975, стр. 312.
5. М. Лазар, Р. Радо, Н. Климан, Фторопласти под ред. С. А. Яманова, «Энергия», 1965, стр. 303.

УДК 541.64:542.952:547.59

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ИНИЦИРОВАНИЯ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 3,12-ДИФЕНИЛ- 1,2-ДИАЗАЦИКЛООКТАТРИЕНОМ-1,5,9

*Шаульский Ю. М., Леплянин Г. В., Рафиков С. Р.,
Джемилев У. М., Губайдуллин Л. Ю.*

Известен ряд методов регулирования радикальной полимеризации, позволяющих проводить процесс без гель-эффекта [1]. Суть их состоит в том, что кроме обычного инициатора, который начинает реакционную цепь, в систему вводится другое вещество, способное на определенной стадии процесса (метод слабого ингибиования) или при определенных условиях, например с повышением температуры (метод авторегулирования) облучения светом (метод фотоингибиования), существенно увеличить скорость отрыва цепей.

Однако в ряде случаев возможно проведение регулированного процесса в присутствии одного компонента-инициатора. Необходимым условием для этого является образование в результате разложения инициатора продукта, ингибирующего радикальный процесс. Примером данного способа регулирования может служить полимеризация ММА под действием 3,12-дифенил-1,2-диазациклооктатриена-1,5,9 (ДАЦОТ).

ММА очищали от стабилизатора обычным методом [2], перегоняли в вакууме. Для полимеризации использовали фракцию с т. кип. 42° при 100 тор. ДАЦОТ получали по методике работы [3], дважды перекристаллизовывали из спирта, сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы, т. пл. 150–151°. ДАЦ многократно перекристаллизовывали из метанола и сушили в вакууме при 15–20° до постоянной массы, т. пл. 103,5°.

Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом. Использовали дилатометры из молибденового стекла объемом 6–7 мл (для исследования кинетики на начальных степенях превращения, затворная жидкость – сам мономер) и 1,5–2 мл (для исследования кинетики на глубоких степенях превращения, затворная жидкость – глицерин). Температура поддерживалась с точностью ±0,1°. Для возбуждения фотополимеризации использовали свет лампы ПРК-2, фильтрованный через молибденовое стекло.

Характеристическую вязкость бензольных растворов измеряли в видоизмененном вискозиметре Уббелоде [4] при 25°. Образцы ПММА для этой цели получали на начальных степенях превращения (до 5%), дважды переосаждали из бензольных растворов в метанол, сушили в вакууме при 40° до постоянной массы. Среднюю степень полимеризации рассчитывали из соотношения $\bar{P}=2,36 \cdot 10^8 [\eta]^{1,37}$.

Константу ингибиования k_i/k_p определяли по уменьшению коэффициента полимеризации при проведении процесса в присутствии различных

количества ингибитора Z из наклона прямой зависимости $1/\bar{P} = 1/P_0 + + k_z/k_p \cdot [Z]/[M]$ в соответствии с методом Майо [5].

Кинетику термического разложения исследовали в толуоле (ч.д.а.) при начальной концентрации ДАЦОТ $5,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л по выделению азота.

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20. ПМР-спектры снимали на спектрометре «Tesla BS-487», рабочая частота 80 мгц, растворитель — CCl₄, внутренний стандарт — ГМДС.

Таблица 1

Кинетические параметры полимеризации MMA в присутствии ДАЦОТ

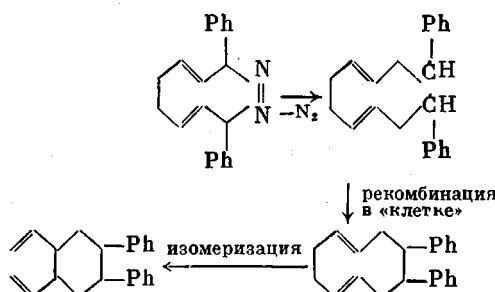
$c_{\text{ин}} \cdot 10^{-3}$, моль/л	T, °C	$v \cdot 10^{-5}$, моль/л·сек	$\bar{P} \cdot 10^3$	$E_{\text{ин}}$, ккал/моль	$E_{\text{общ}}$, ккал/моль	$k_{\text{рас}}$, сек ⁻¹ , 80°	f
8,6	60	0,89	76,1				
	70	2,03	31,3				
	73,5	3,28	26,2	35±2	22±1	2,4·10 ⁻⁵	
	90	14,60	4,9				0,006

Таблица 2

Кинетические параметры фотополимеризации MMA
в присутствии ДАЦОТ

$c_{\text{ин}} \cdot 10^{-3}$, моль/л	T, °C	$v \cdot 10^{-5}$, моль/л·сек	$\bar{P} \cdot 10^3$	$E_{\text{общ}}$, ккал/моль
6,3	40	2,10	13,0	
	50	3,24	13,6	
	60	4,62	13,7	
	70	7,25	13,9	6,0±1

Кинетические закономерности полимеризации MMA в присутствии ДАЦОТ имеют ряд особенностей, обусловленных циклической природой инициатора. К этим особенностям прежде всего относится весьма низкое значение эффективности инициирования (f) (табл. 1) по сравнению с ациклическими азасоединениями [6] (f рассчитано из уравнения $v = -k_p/k_0^{1/2} (2k_{\text{рас}}fc_{\text{ин}})^{1/2}[M]$), что, по всей вероятности, объясняется превращениями получающегося при распаде ДАЦОТ бирадикала с образованием инертных в инициирующем отношении продуктов. При термическом разложении ДАЦОТ в кипящем толуоле практически с 100%-ным выходом был получен 1,2-дивинил-4,5-дифенилциклогексан (ДВЦГ) [т. кип. 83°/0,03 тор, т. пл. 125°, ИК-спектр, ν, см⁻¹: 920, 1000, 3085 (—CH=CH₂); 760, 1500, 1600, 1650, 3030–3060 (α-фенил); 1380, 1430 (CH₂). Спектр (δ м.д.): 1,91, 2,05 м (2Н, CH—C=); 1,61 м (4Н, CH₂); 2,65, 2,78 м (2Н, CH—Ph); 4,76–4,98 м (4Н, =CH₂); 5,62 м (2Н, CH=C); 6,83 с (10Н, C₆H₅)]. Образование ДВЦГ можно представить следующей схемой:



В вязких средах этот процесс облегчается благодаря эффекту клетки.

Обращает на себя внимание резкое снижение средних коэффициентов полимеризации ПММА, синтезированных под действием ДАЦОТ, в зависимости от температуры (табл. 1). По-видимому, этот факт можно объяснить ингибирующим влиянием образующегося ДВЦГ. Как видно из приведенных данных (рисунок, кривые 1, 2), ДВЦГ проявляет заметную ингибирующую активность, сглаживая гель-эффект. Константа скорости ингибирования при 50° равна 0,08. Таким образом, продукт термического разложения ДАЦОТ является слабым ингибитором радикальной полимеризации ММА. Вследствие этого полимеризация ММА под действием ДАЦОТ протекает без гель-эффекта (рисунок, кривая 3).

Одной из закономерностей фотополимеризации является увеличение молекулярной массы полимера с повышением температуры. Однако в случае фотополимеризации ММА в присутствии ДАЦОТ происходит сохранение средней степени полимеризации в исследуемом интервале температур (табл. 2). Действительно, с одной стороны, при фотополимеризации с повышением температуры увеличивается скорость роста, но, с другой,—возрастает доля образования слабого ингибитора (ДВЦГ) в результате распада ДАЦОТ, тем самым увеличивается скорость обрыва полимерных цепей на ингибиторе. Конкуренция этих двух процессов приводит к нивелированию зависимости средней степени полимеризации от температуры.

Таким образом, несмотря на низкое значение f , исследуемое циклическое азасоединение может найти применение в качестве инициатора радикальной полимеризации, позволяющего проводить регулируемый процесс, а в случае фотополимеризации получать одинаковые по молекулярным массам полимеры при различных температурах.

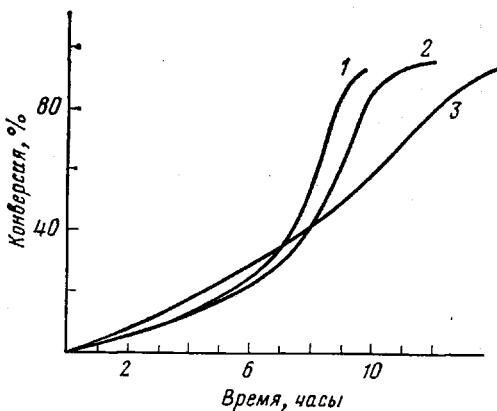
Аналогичное действие на процесс, возможно, будет наблюдаться и при полимеризации в присутствии других циклических азасоединений, распад которых приводит к образованию акцепторов радикалов [7].

Институт химии Башкирского филиала
АН СССР

Поступила в редакцию
8 XII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Гладышев, Высокомолек. соед., A18, 2387, 1976.
2. Мономеры, под ред. В. В. Коршака, т. 1, Изд-во иностр. лит., 1951.
3. A. Roloff, Dokt. dissertation, Ruhr, Univ. Bochum, 1976.
4. С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., I, 1558, 1959.
5. F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 65, 2324, 1943.
6. Г. П. Гладышев, Полимеризация виниловых мономеров, Изд-во АН КазССР, 1964.
7. Meier Herbert, Zeller Klaus-Peter, Angew. Chemie, 89, 876, 1977.



Кинетические кривые полимеризации ММА в присутствии $2,85 \cdot 10^{-3}$ моль/л (1), $2,85 \cdot 10^{-3}$ моль/л ДАК (2) и $5,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л ДВЦГ при 50°; $8,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л ДАЦОТ (3) при 80°