

а термический выход ионов из ловушек, по-видимому, связан не только с повышением тепловой энергии ионов, но и с переходом полимеров из одного подсостояния в другое в стеклообразном состоянии при температуре T_1 . В работе [5] показано, что для некоторых полизифиров эти переходы наблюдаются в области 100–160°. Сравнивая величины температур T_2 вторых максимумов для ПАР-2, ПАР-3, ПАР-4 со значениями $T_{\text{разм}}^{\text{ч}}$ полимеров (таблица), видим, что между ними существует определенная корреляция, однако T_2 на 10–30° ниже, чем $T_{\text{разм}}^{\text{ч}}$. Это позволяет говорить, что максимумы обусловлены дипольно-сегментальной подвижностью макромолекул, хотя на основании только этих данных нельзя исключить и другие механизмы возникновения наблюдаемых максимумов. Для ПАР-1 максимум, связанный с дипольно-сегментальной подвижностью макромолекул, почти полностью маскируется резким возрастанием термодеполяризации за счет сквозной электропроводности. Действительно, электропроводность ПАР-1 превышает значения γ , для ПАР-2 и ПАР-3 во всем исследованном интервале температур и в особенности в области выше температуры T_2 .

Жесткость макроцепей изменяется в ряду ПАР-4<ПАР-2<ПАР-1≈ПАР-3, о чем свидетельствует смещение в высокотемпературную область значений температур T_2 и T_2' (таблица).

Таким образом, изменение химического строения элементарного звена, приводящее к увеличению его гибкости, влияет не только на локальную подвижность отдельных полярных групп, но и на температурные переходы, обусловленные кооперативным движением макромолекул.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР
Воронежский сельскохозяйственный
институт им. К. Д. Глини

Поступила в редакцию
21 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Калачев, П. М. Валецкий, В. И. Станко, Высокомолек. соед., A13, 848, 1971.
2. Г. А. Лущекин, Полимерные электреты, «Химия», 1976.
3. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Курс физики полимеров, «Химия», 1976.
4. Г. А. Лущекин, Л. И. Войтешонок, Высокомолек. соед., A16, 1364, 1974.
5. Ф. Н. Нурмухаметов, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. Н. Салазкин, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., A18, 812, 1976.

УДК 541(64+42)

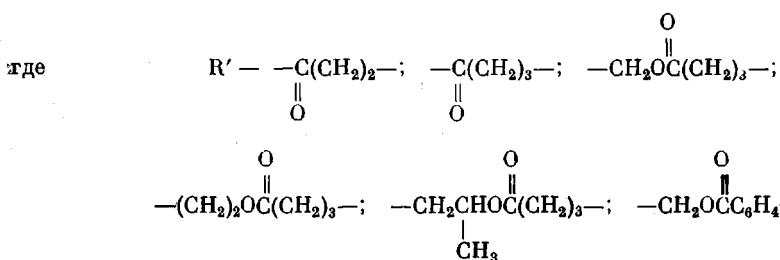
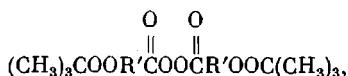
ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЖИДКИХ ОЛИГОДИЕНОВ С КОНЦЕВЫМИ ПЕРЕКИСНЫМИ ГРУППАМИ

**Иванчев С. С., Артамонова Т. М., Белов И. Б.,
Насонова Т. П., Кузнецов В. И.**

Олигомерные соединения, содержащие перекисные группы, являются сравнительно новыми и мало изученными [1–3]. Интерес к ним связан с тем, что они легко смешиваются с различными полимерами или другими компонентами и обеспечивают возможность химических превращений в композиции при простом повышении температуры. В отличие от олигомерных соединений с перекисными группами в боковой цепи [3–5] олигомеры с концевыми перекисными группами в литературе освещены недостаточно.

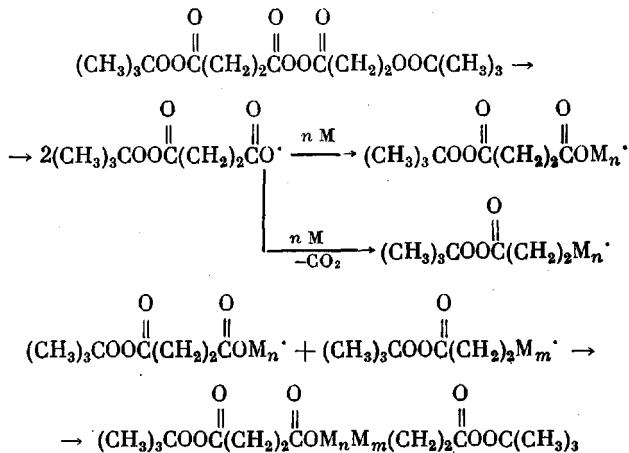
Ранее нами была описана возможность получения некоторых олигомерных соединений из класса олигоэфиров, содержащих перекисные группы, путем химического превращения концевых функциональных групп [6], а также по реакции олигомеризационной теломеризации в присутствии третьего компонента, содержащего наряду с функциональной группой перекисную группу [7]. В последнем случае были получены гетероцепные олигомеры. В данной работе нами рассмотрена возможность получения и некоторые свойства карбоцепных олигомеров с концевыми перекисными группами на основе диенов прямой радикальной полимеризацией или сополимеризацией в растворе.

Нами был использован подход, реализованный ранее при получении полимеров с перекисными концевыми группами [8] — полимеризация, инициированная трифункциональными перекисными инициаторами, содержащими центральную лабильную и две более стабильные (одинаковые по химическому строению) перекисные группы



Характеристики применяемых полифункциональных инициаторов были описаны ранее [9, 10].

Особенности кинетики термического разложения этого типа перекисей показывают существование температурного интервала, в котором практически наблюдается гомолиз только центральной, более лабильной диацильной перекисной группы и образуются свободные радикалы, содержащие стабильный в данных условиях перекисный фрагмент. Эти фрагменты, превращаясь в растущие радикалы, в дальнейшем входят в состав образующихся макромолекул.



В зависимости от механизма обрыва растущей цепи образуются макромолекулы с одной или двумя концевыми перекисными группами.

Таблица 1

Влияние растворителя, температуры и продолжительности олигомеризации на конверсию и характеристики образующегося олигомера

Раство- ритель	T, °C	Длительность реакции, часы	Конвер- сия, %	η_{25} олигоме- ра, спускы	Процент ак- тивного кис- лорода в олигомере	ММ*	f_n
Бензол	60	24	10	104	0,705	4550/3860	1,7
	60	48	20	123	0,715	4500/3600	1,65
	60	48	25	115	0,665	4800/4000	1,60
	60	72	32	120	0,635	5040/4700	1,80
	70	10	15	55	0,945	3360/2470	1,50
	70	24	32	100	0,930	3440/2500	1,50
	70	48	40	115	0,71	4570/3600	1,60
Толуол	60	72	25	110	0,70	4560/4000	1,60
	70	24	20	114	0,81	3950/3400	1,70
Ацетон	60	48	46	19	1,35	2200/1910	1,85
	70	24	45	32	1,87	1710/1500	1,75
	70	48	60	28	1,45	1950/1800	1,75

* В числителе — рассчитанная, в знаменателе — найденная эбулиоскопически.

Полимеризацию проводили в стеклянных ампулах в воздушном термостате при 60–70° в течение 10–72 час. Вначале загружали инициатор, далее растворитель (ацетон, бензол или толуол), после чего в замороженную ампулу вводили бутадиен или изопрен либо их смесь с другими сомономерами с небольшим избытком (для вытеснения из ампулы воздуха при повышении температуры). Ампулы герметично закрывали, помещали в металлическом патроне в гнезда врачающегося барабана в термостат. После окончания процесса ампулы охлаждали и вскрывали, полимеризат промывали в делительной воронке водно-ацетоновой смесью 1:1 по объему для удаления избыточного инициатора или продуктов его разложения и пересаждали спиртом. Промытый олигомер высушивали в вакууме на водяной бане при 70–80°.

При проведении эксперимента в металлическом реакторе использовали ту же методику.

Для выявления оптимальных условий проведения олигомеризации, обеспечивающих максимальный выход и среднечисленную функциональность f_n продукта, рассмотрено влияние природы растворителя, температуры и продолжительности реакции, строения и концентрации используемого инициатора на скорость олигомеризации и характеристики образующегося олигомера.

В табл. 1 приведены данные по влиянию растворителей, температуры и продолжительности реакции на величину конверсии и некоторые характеристики образующегося олигобутадиена. Видно, что даже для столь близких по химическому строению растворителей как бензол и толуол наблюдаются существенные различия в степени конверсии, молекулярных массах и функциональности олигомеров. Невысокие конверсии в толуоле, по-видимому, связанные с вторичными реакциями, указывают на нецелесообразность использования этого растворителя.

В ацетоне реакция идет с высокими скоростями, однако образующийся олигомер имеет меньшую ММ при сохранении средней функциональности 1,75–1,85. Таким образом, для синтеза олигомеров с большей ММ удобнее использовать бензол.

При повышении температуры от 60 до 70° можно на 20–25% увеличить конверсию за то же время, однако при этом одновременно несколько снижается функциональность. Дальнейшее повышение температуры нецелесообразно из-за возможного разложения концевых функциональных групп образующегося олигомера.

В ряду использованных нами трифункциональных перекисей существенных различий в кинетике олигомеризации в зависимости от строения

Таблица 2

**Влияние концентрации инициатора перекиси
o, o-дикарбогидротбутилпероксисукцинила на скорость олигомеризации
и некоторые характеристики образующегося олигодивинила**

Инициа- тор, моль/л	T, °C	Время оли- гомеризации, часы	Раство- ритель	Конвер- сия, %	Характеристики олигомера			
					процент активного O ₂	ММ (эбул- лиоскопиче- ски)	η_{25}°	\bar{f}_n
0,00335	70	48	Ацетон	45	1,09	2500	45	1,70
0,0085	70	48	»	60	1,45	1910	60	1,75
0,0085	60	48	»	46	1,65	1800	46	1,85
0,00535	60	72	Бензол	23	0,586	4000	23	1,50
0,0085	60	72	»	32	0,635	4700	32	1,80

Таблица 3

**Фракционный состав и функциональность фракций олигодиена с перекисными
концевыми группами**

Состав элюента спирт/бензол	M_i	Содержание фракции в полимере x_i , вес. %	Содержание активного кислорода, вес. %	Эквивалент- ная масса	f_i	Мольная доля фрак- ции m_i , мол. %
100	500	8,74	3,17	500	1,00	18,70
100/90	800	7,73	2,55	630	1,26	26,30
20/80	1430	7,04	2,50	640	2,24	8,15
30/70	1730	9,28	1,89	850	2,04	9,10
35/65	2010	9,13	1,68	960	2,10	7,10
40/60	2360	10,36	1,46	1100	2,24	7,70
45/55	2800	12,73	1,28	1250	2,24	7,70
50/50	2930	14,30	1,13	1420	2,06	8,30
55/45	4440	13,10	1,09	1420	3,00	4,95
60/40	6770	4,32	0,8	2000	3,4	1,84
Суммарные данные	1700	100	1,44	--	1,75	100,0
Исходный полимер	2000	--	1,52	--	1,85	--

перекиси установить не удалось, что связано с идентичностью строения центральной диацильной перекисной группы.

Как видно из табл. 2, увеличение концентрации используемого инициатора приводит к закономерному снижению выхода олигомера и повышению его ММ при сохранении (в пределах ошибки эксперимента) \bar{f}_n .

Увеличение ММ с глубиной превращения и зависимость ММ от температуры, не соответствующая расчетной, указывают на то, что по ходу олигомеризации имеют место вторичные реакции. В связи с этим нами определено ММР олигомера и распределение по типам функциональности [11, 12]. В качестве объекта исследования был выбран образец олигобутадиена, полученный с использованием в качестве инициатора o,o-дикарбогидротбутилпероксисукцинила. Олигомер имел $MM \approx 2000$, содержание активного кислорода 1,52%, среднечисленную функциональность $\bar{f}_n = 1,85$. Фракционирование проводили методом градиентной экстракции из тонкой пленки в колонке. В качестве насадки использовали кварцевое стекло. Элюентом служили спирто-бензольные смеси с дискретно меняющимся составом с увеличением объемной доли бензола [11]. На основании функциональности каждой фракции и ее мольной доли рассчитано содержание олигомерных молекул различного типа функциональности. Расчет относительных мольных долей разного типа функциональности проводился в предположении, что фракции с дробной величиной функциональности содержат молекулы только двух соседних типов. Результаты фракционирования представлены в табл. 3. Состав олигомера по функциональности (мол. %): моно- 38,2, би- 49,6, три- 11,7, тетрафункциональный

$0,5$; $\bar{f}_n 1,75$, $\bar{f}_w 2,00$. Корректность расчета распределения по типам функциональности подтверждается хорошим соответствием средней функциональности, рассчитанной по данным распределения по типам функциональности, и исходной среднечисленной функциональности.

Полученные результаты показывают, что олигомеры, полученные с помощью трифункциональных перекисных инициаторов, имеют более широкое распределение по типам функциональности, чем соответствующие олигомеры, синтезированные с использованием азонитрильных инициирующих систем [12, 13].

Результаты изучения функциональности указывают на присутствие в образующемся олигомере моно-, би- и трифункциональных (по перекисным группам) молекул олигомера, что подтверждает существенную роль вторичных реакций, в том числе реакций с участием первичных радикалов из инициатора [14]. Таким образом, трифункциональные перекисные инициаторы позволяют синтезировать олигодиены с перекисными концевыми группами (при использовании изопрена в качестве мономера, или смесей дивинила и стирола кинетические особенности олигомеризации идентичны) по средней функциональности, близкой к двум, однако, с довольно широким распределением по типам функциональности за счет имеющих место вторичных реакций.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»
Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
27 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, С. М. Межиковский, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 21, 534, 1976.
2. А. А. Берлин, Сб. препринтов докладов 1-й Всесоюзной конференции по химии и физико-химии полимеризационноспособных олигомеров, ИХФ АН СССР, т. 1, 1977, стр. 8.
3. С. С. Иванчев, Там же, т. 2, 1977, стр. 314.
4. Л. С. Чуйко, Н. М. Гриненко, К. В. Кругль, Высокомолек. соед., А18, 494, 1976.
5. В. А. Пучин, С. А. Воронов, Ю. А. Ластухин, М. П. Мамчур, Высокомолек. соед., Б18, 225, 1976.
6. С. С. Иванчев, Т. А. Кузнецова, А. А. Сыров, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., Б17, 104, 1975.
7. С. С. Иванчев, А. А. Сыров, Т. А. Кузнецова, О. Н. Примаченко, Ж. общ. химии, 47, 2038, 1977.
8. Т. А. Толпигина, В. И. Галибей, С. С. Иванчев, Высокомолек. соед., А14, 1027, 1972.
9. В. И. Галибей, Т. А. Толпигина, С. С. Иванчев, Ж. органич. химии, 6, 1585, 1970.
10. В. И. Кузнецова, С. С. Иванчев, Ж. органич. химии, 12, 2085, 1976.
11. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Н. П. Анухтина, Высокомолек. соед., Б10, 147, 1968.
12. О. С. Фалькова, Р. А. Шляхтер, В. И. Валуев, Х. М. Аванесова, М. Д. Королькова, Ю. Л. Спирик, Высокомолек. соед., А16, 2230, 1974.
13. С. С. Иванчев, Ю. Н. Анисимов, А. И. Юрженко, Докл. АН СССР, 168, 1072, 1966; Высокомолек. соед., А9, 692, 1967.