

образом, $T_{пл}^{\circ}$ — это температура, для которой $T_{пл\ 1}=T_{пл\ 2}=T$ (рис. 3). Такая экстраполяция аналогична приему, применявшемуся ранее для определения $T_{пл}^{\circ}$ по температурной зависимости интервала плавления, полученной методом объемной дилатометрии [1].

Исследование процесса плавления закристаллизованных эластомеров позволяет выбрать научно обоснованные режимы хранения каучуков, резин и резиновых изделий из кристаллизующихся каучуков и их обработки после хранения с целью ликвидации изменений, вносимых кристаллизацией. Знание равновесной температуры плавления позволяет также проводить обработку температурной зависимости скорости кристаллизации с целью изучения закономерностей низкотемпературного поведения эластомеров.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
8 IX 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Бухина, Кристаллизация каучуков и резин, «Химия», 1973.
2. М. Ф. Бухина, Н. Л. Северина, Н. М. Гальперина, Высокомолек. соед., B17, 127, 1975.
3. J. D. Hoffmann, J. J. Weeks, J. Chem. Phys., 37, 1722, 1962.

УДК 541.64:547(39+538.141)

АНИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ГЕКСАМЕТИЛФОСФОРТИАМИДЕ В ПРИСУТСТВИИ АНИОН-РАДИКАЛЬНЫХ ИНИЦИATORОВ

Панайотов И. М., Цветанов Х. Б., Петрова Д. Т.

Сополимеры стирола и метилметакрилата (ММА), полученные в гомогенных условиях по анионному механизму, содержат лишь небольшое число звеньев стирола [1]. В случае гетерогенной полимеризации получаются преимущественно сополимеры, содержащие значительное количество стирола [2–4]. Это явление большинство авторов объясняют повышенным содержанием стирола на поверхности катализатора. Известно, однако, такие случаи, когда полученные в гомогенных условиях сополимеры отличаются высоким содержанием стирола. Это имеет место, например, при полимеризации в присутствии таких инициаторов, как растворенный в жидким аммиаке натрий [5], бензофенондинатрий [6] и бутиллитий [7]. Лейта и Шварц на основании экспериментов с инициатором бутиллитием [8] предположили, что в самом начале реакции имеет место быстрое взаимодействие инициатора с MMA (вероятнее всего с эфирной группой), в результате которого при отсутствии перемешивания смеси расходуется весь MMA, окружающий активный центр. Непрореагировавший инициатор инициирует полимеризацию стирола, относительное содержание которого в области активного центра значительно. При интенсивном перемешивании сополимер содержит лишь небольшое количество стирола.

При изучении свойств растворов щелочных металлов в ТГФ в присутствии гексаметилфосфортиамида (ГМФТА) нами отмечено повышение содержания стирола в сополимере MMA (M_1) и стирола (M_2), полученное при неглубоких степенях превращения [9]. Целью настоящей работы выяснить причины этого явления.

Таблица 1

Зависимость содержания стирола в сополимере (m_2) от вида инициатора и выхода продукта при сополимеризации эквимольных количеств стирола и ММА

Инициатор	Выход сополимера, %	m_2 , %	Инициатор	Выход сополимера, %	m_2 , %
Растворы лития в ГМФТА	1,0	78	Растворы калия в ГМФТА	1,3	87
	7,6	16		7,5	13
	12,6	13		8,0	8
	23,0	12		11,0	5
	50,0	5,5		4,0	44
Растворы натрия в ГМФТА	0,3	97	<i>n</i> -Бутиллитий		Ниже 1%
	1,0	71			
	5,0	56			
	5,5	45			
	6,5	20			
	12,0	13			
	13,0	9			

Примечание. Условия полимеризации: 2 мл стирола, 2 мл ММА, 25–30 мл ГМФТА, концентрация инициатора 0,01–0,03 г-атом/л, скорость перемешивания 100 об/мин, 20°.

Таблица 2

Фракционирование сополимеров стирола и ММА, полученных в присутствии растворенного в ГМФТА Na, при 20°

Мольное соотношение стирол : MMA	Концентрация, г-атом/л	Выход, %	ММ	m_2 , %	$F \cdot 10^2$	Состав сополимера			
						растворимая в ацетонитриле фракция		нерасторимая в ацетонитриле фракция	
						вес. %	m_2 , %	вес. %	m_2 , %
0,9	0,075	39	87 000	4,5	3	94	1,3	6	43
1,1	0,05	52	60 000	9,0	8	90	1,6	10	58

* F — эффективность инициатора.

Таблица 3

Зависимость состава сополимера от мольного соотношения стирол : MMA при постоянной концентрации инициатора 0,02 г-атом/л, скорость перемешивания 100 об/мин

$M_2 : M_1$	Выход, %	m_2 , %	$M_2 : M_1$	Выход, %	m_2 , %
90 : 10	11	62	40 : 60	4	12
80 : 20	12	60	30 : 70	16	4
70 : 30	6	55	20 : 80	24	1,7
60 : 40	13	42	10 : 90	11	1
50 : 50	12	13			

Очистку мономеров и растворителей проводили по методике [9]. Большая часть инициаторов представляла собой растворы Li, Na и K в ГМФТА, полученные в вакууме или в атмосфере аргона при контакте ГМФТА с соответствующими металлическими зеркалами. Растворы щелочных металлов в ГМФТА нестойкие и поэтому их следует использовать в качестве инициаторов полимеризации непосредственно после их получения. Сополимеризацию осуществляли при эквимольном соотношении мономеров и концентрациях мономеров 0,5–1 моль/л и инициатора 0,01–0,1 г-атом/л. Реакцию проводили при 20–23° и интенсивном перемешивании. К аппаратуре была припаяна ячейка с платиновыми электродами для измерения емкости среды.

Таблица 4

Сополимеризация стирола и ММА при разных концентрациях ГМФТА

ГМФТА, мл	ТГФ, мл	Диоксан, мл	ϵ^{290}	Выход, %	m_2 , %	Количество прореагировавшего стирола, %
12	—	—	28,9	12	13	4,6
9	3	—	14,4	8,5	15	4,3
4	8	—	11,0	5,5	26	1,4
2	10	—	9,1	4,0	38	1,5
—	12	—	8,0	6,5	26	1,7
—	12	—	8,0	0,3	66	0,2
2	—	10	4,5	2,3	50	4,2
—	—	12	3,0	12,0	35	1,1

Приложение. Условия полимеризации: 1 мл стирола + 1 мл ММА, 2 мл раствора натрия в ГМФТА (0,02 г-атом/л), 12 мл растворителя (смесь ГМФТА + ТГФ или ГМФТА + диоксан), скорость перемешивания 100 об/мин.

Таблица 5

Состав сополимера при разных скоростях перемешивания
(Инициатор — натрий в ГМФТА 0,04 г-атом/л, $M_1 : M_2 = 1$, общая концентрация мономеров 1 моль/л)

Скорость перемешивания, об/мин	Выход, %	m_2 , %
Без перемешивания	14	26
100	13	9
600	11	3

Полимеризацию прерывали метанолом, содержащим кислоту. Сополимеры высаживали и пересаждали метанолом и сушили в вакуме. Состав сополимеров определяли с помощью ИК-спектроскопии по интенсивности характеристической полосы внеплоскостных деформационных колебаний водородных атомов в бензольном кольце при 705 см^{-1} . Сополимеры фракционировали последовательной экстракцией циклогексаном и ацетонитрилом. ИК-спектры снимали с помощью спектрометра UR-20 (ГДР) в диоксане; ЯМР-спектры в 1,2-дихлорбензоле при 120° на спектрометре «JNMC-60-S» (Jeol, Япония). Емкость растворов определяли с помощью моста «Wauke Kegg» (Англия).

Содержание стирола в сополимерах. Результаты исследования состава сополимеров, полученные в присутствии разных инициаторов, представлены в табл. 1. В табл. 2 приведены результаты фракционирования двух сополимеров, полученных с инициатором, растворенным в ГМФТА натрием. Данные, представленные в табл. 3, показывают, что с уменьшением концентрации стирола в исходной смеси его содержание в сополимере резко падает.

На ЯМР-спектрах нерастворимой в ацетонитриле фракции (табл. 2) наблюдается пик $\delta=3,6$ м.д. метоксильных протонов ММА (используемый стандарт тетраметилсиликан). При этом отсутствуют максимумы в области $\delta=3,5-2,1$ м.д., характерные для сополимеров со статистическим распределением [10].

Влияние диэлектрической проницаемости среды. При сополимеризации стирола и ММА в смеси растворителей (ГМФТА — ТГФ и ГМФТА — диоксан) с разной диэлектрической проницаемостью показано, что состав сополимера при небольших степенях превращения не зависит от диэлектрической проницаемости среды при значениях $\epsilon=3-30$. Результаты представлены в табл. 4.

Экспериментально показано, что при полимеризации с инициатором — раствором натрия — в присутствии натриевой соли тетрафенилбора введе-

ние значительных количеств катиона натрия (до шестикратного избытка натриевой соли по отношению к инициатору) не оказывает существенного влияния на состав сополимера.

Сополимеризация при разных скоростях перемешивания. Полученные результаты о влиянии перемешивания (электромагнитной мешалкой) на сополимеризацию представлены в табл. 5.

Данные ЯМР-спектров свидетельствуют о том, что при исследуемой реакции получаются блок-сополимеры, а не статистические сополимеры. Это невозможно при росте цепи одновременно по анионному и радикальному механизмам после переноса электрона от инициатора к мономеру. Одновременное протекание анионной и радикальной полимеризации исключается также и высоким содержанием стирола в получаемых сополимерах. Результаты, полученные в присутствии растворенного натрия в качестве инициатора с добавкой натриевой соли тетрафенилбора, так же как и данные о полимеризации в средах с разной диэлектрической проницаемостью, показывают, что тип активного центра (ионные пары или свободные ионы) на состав сополимера влияет слабо.

Единственным наиболее вероятным объяснением повышенного содержания стирола в сополимере может быть то, что реакция является диффузионно-контролируемой. По-видимому, еще в момент контакта инициатора с мономерами реакция между инициатором и эфирной группой MMA проходит с очень высокой скоростью, в результате которой расходуется практически весь MMA, находящийся в непосредственной близости к активным центрам. Протеканию этой реакции способствует присутствие ГМФТА в качестве сильного донора.

Центральная лаборатория полимеров
Болгарской Академии наук

Поступила в редакцию
15 IX 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Walling, E. Briggs, W. Cummings, F. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., **72**, 43, 1950.
2. K. F. O'Driscoll, A. Tobolsky, R. Boudreau, J. Polymer Sci., **31**, 115, 1958.
3. A. A. Korotkov, S. P. Mitzenglander, L. L. Dantzig, J. Polymer Sci., **B4**, 809, 1966.
4. C. Overberger, N. Yamamoto, J. Polymer Sci., **4**, A-1, 3101, 1966.
5. Y. Landier, Compt. rend., **230**, 539, 1950.
6. S. Inoue, T. Tsuruta, J. Furukawa, Makromolek. Chem., **42**, 12, 1960.
7. K. Ito, Y. Yamashita, J. Polymer Sci., **B3**, 631, 1965; K. Ito, Y. Maekawa, T. Hane, Y. Yamashita, Makromolek. Chem., **130**, 145, 1969.
8. Z. Laita, M. Szwarc, J. Polymer Sci., **B6**, 197, 1968.
9. I. M. Panayotov, Ch. B. Tsvetanov, R. St. Velitschкова, Monatsh. Chem., **103**, 1119, 1972.
10. C. Overberger, N. Yamamoto, J. Polymer Sci., **B3**, 569, 1965.