

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXIII

1981

№ 8

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:547.(39+538.141)

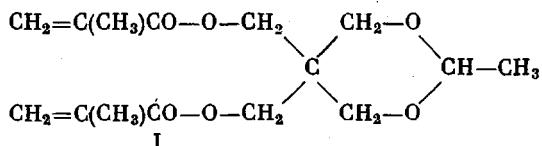
ИЗУЧЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ РАДИКАЛОВ РОСТА ЦЕПИ АКРИЛОВОГО МОНОМЕРА В ПОЛИСТИРОЛЬНОЙ МАТРИЦЕ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Сеч Ф., Борсиг Э.

Термический распад перекисей в полимерной матрице при высоких давлениях позволяет получить свободные радикалы в значительной концентрации [1]. Причина этого явления состоит в том, что при высоких давлениях молекулярная подвижность в образце сильно уменьшена и рекомбинация радикалов даже при высоких температурах затруднена. После охлаждения образца до комнатной температуры и снятия давления эти радикалы оказываются достаточно устойчивыми и их можно наблюдать методом ЭПР.

Если в такой образец кроме перекисного инициатора ввести еще и мономер, то перекисные радикалы могут вызвать полимеризацию введенного мономера. В этом случае по спектрам ЭПР можно наблюдать образование радикалов роста новых полимерных цепей.

В данной работе изучено образование радикалов роста бифункционального мономера — диметакрилового эфираmonoацетала пентаэритрита (I)



в полистирольной матрице с перекисью бензоила (ПБ) в качестве инициатора при давлении $7 \cdot 10^8$ Па (~ 7000 атм).

Моноацеталь пентаэритрита (II) синтезировали [2] по реакции пентаэритрита с паралльдегидом в присутствии концентрированной соляной кислоты, т. пл. 104° . И получили по реакции II с хлоридом метакриловой кислоты, т. пл. $89-90^\circ$. Результаты анализа: найдено, %: Н 7,31, С 60,46. $C_{15}H_{22}O_6$. Вычислено, %: Н 7,43, С 60,39.

Образцы готовили следующим образом. 0,15 г I и 0,125 г ПБ растворили в смеси 7,5 мл хлороформа и 10 мл метилового спирта. Раствор прилили к 2,5 г переосажденного полистирола (Vestiron N) с молекулярной массой 317 000. Полученную смесь выдержали в течение 24 ч в темноте, после чего растворители удалили откачкой в вакуумном сушильном шкафу при комнатной температуре. Образцы, содержащие полистирол, I и ПБ подвергали действию высокого давления в приборе, описанном в [3], при температурах $110-140^\circ$. В этих условиях образец выдерживали заданное время, затем охлаждали до комнатной температуры и снижали давление. Спектры ЭПР записывали на радиоспектрометре E-4 (фирма «Varian»).

Спектр ЭПР одного из полученных таким образом образцов представ-

лен на рис. 1. Он свидетельствует главным образом о наличии радикалов роста поли-I [4].

На рис. 2 представлена зависимость концентрации образующихся радикалов от времени выдержки образца под давлением для разных температур. Как видно из рис. 2 и 3, наибольшее количество радикалов образуется при 120° и времени выдержки $\sim 40 - 50$ мин. Уменьшение выхода радикалов выше 120° можно связать с тем, что при высоких температурах приложенного давления уже недостаточно, чтобы подавить молекулярные

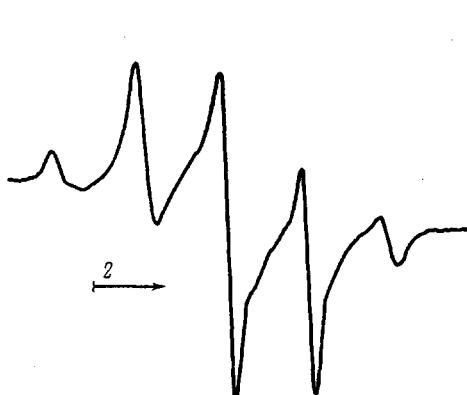


Рис. 1

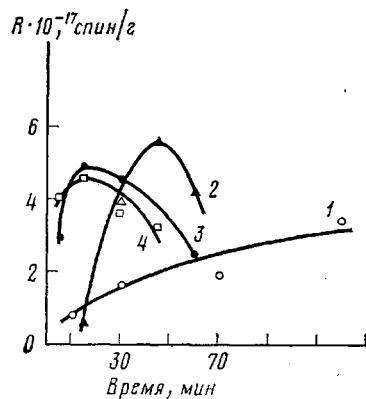


Рис. 2

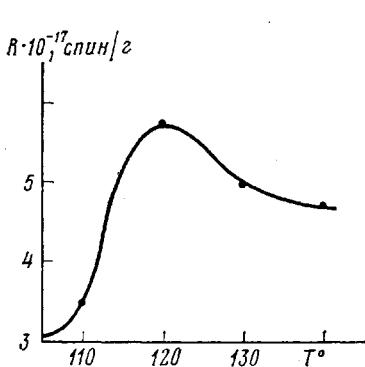


Рис. 3

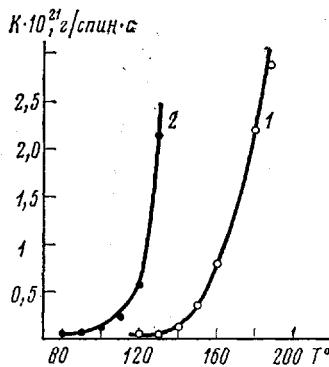


Рис. 4

Рис. 1. Спектр ЭПР радикалов, полученных при термическом распаде перекиси бензоила в полистироле в присутствии I (120° , 60 мин) при давлении $7 \cdot 10^6$ Па

Рис. 2. Зависимость концентрации свободных радикалов от времени при $1 - 110$, $2 - 120$, $3 - 130$, $4 - 140^\circ$

Рис. 3. Зависимость температурных максимумов концентрации свободных радикалов при давлении 700 МПа

Рис. 4. Зависимость константы скорости гибели свободных радикалов от температуры при давлении 700 МПа [5, 6], 1 — ПС, 2 — ПММА

движения, посредством которых осуществляется перенос свободной валентности и, следовательно, рекомбинация образовавшихся радикалов.

Эти результаты интересно сопоставить с полученными ранее результатами работ [5, 6]. На рис. 4 показана температурная зависимость константы скорости гибели радикалов в облученных полистироле и полиметилметакрилате при выдержке их под давлением 7000 атм. Нетрудно видеть, что в полистироле резкое увеличение скорости гибели радикалов происходит при температуре $\sim 160^\circ$, тогда как в полиметилметакрилате это происходит при 120° . Разницу в скорости исчезновения радикалов

ПММА и полимера I при 120° в сравнении с радикалами в полистироле при одинаковом давлении (7 000 атм) нельзя приписывать лишь различной подвижности полимерных цепей. Можно предположить, что разницу вызывает главным образом активность радикалов, находящихся в этих полимерах. У концевого радикала на полимерной цепи со структурой $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ активность будет выше, чем в случае полистирола, где радикал $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-$ находится внутри цепи. Это вытекает из нашей предыдущей работы [7], где было определено, что и в других условиях под действием высокого давления (120°, 5 000 атм) из разных типов радикалов ПММА резкое падение концентрации наблюдается главным образом у радикалов роста.

Это объяснение подтверждается тем, что, несмотря на значительное отличие структуры I от структуры ПММА, радикалы полимера I, локализованные на метакрилатной группе на конце цепи, характеризуются теми же скоростями исчезновения, что и радикалы ПММА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Szöcs F., Plaček J., Borsig E. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 2807, 1975.
2. Skrabal A., Kalpasanoff S. Berichte, 61, 55, 1927.
3. Szöcs F. Proc. Tihany Symp. on Rad. Chem., 3rd, 1971 (Pub. 1972) 1, 933, Ed. by J. Dobó, Akad. Kiadó, Budapest.
4. Tiňo J., Borsig E., Szöcs F. Polymer, 20, 872, 1979.
5. Szöcs F., Plaček J. Europ. Polymer J., 8, 525, 1972.
6. Szöcs F., Plaček J. J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 13, 1789, 1975.
7. Tiňo J., Szöcs F. Polymer J., 4, 120, 1973.

Институт полимеров
Словацкой АН ЧССР

Поступила в редакцию
13.XI.1979

УДК 541.64:547.341

АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА 2-МЕТИЛ-1,3-БУТАДИЕНТИОНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ В ТЕТРАГИДРОФУРАНЕ

*Кузина Н. Г., Машляковский Л. Н., Подольский А. Ф.,
Охрименко И. С.*

Ранее при исследовании анионной полимеризации эфиров фосфоновых кислот и окисей третичных фосфинов с сопряженными диеновыми группировками [1, 2] нами было высказано предположение, что рост выхода полимера X вплоть до 100% с ростом начальной концентрации инициатора n_0 и образование фосфорсодержащих полидиенов низкой молекулярной массы, почти не зависящей от n_0 , обусловлены наличием реакций внутри- или межмолекулярного обрыва растущих полимерных цепей с участием групп $\text{P}=\text{O}$. При этом с ростом полярности и комплексообразующей способности фосфорильной группы (переход от фосфонатов к окисям третичных фосфинов) роль этих реакций возрастает, что приводит к меньшим выходам полимера.

Естественно было ожидать, что замена в мономере полярной группы $\text{P}=\text{O}$ на менее склонную к комплексообразованию группу $\text{P}=\text{S}$ должна привести к существенному изменению процесса анионной полимеризации. О сильном различии электронной природы групп $\text{P}=\text{O}$ и $\text{P}=\text{S}$ косвенно свидетельствует то, что полимеры диметилового эфира 2-метил-1,3-бутиадиенфосфоновой кислоты (ММБФ) и соответствующей окиси фосфина во-