

появление амидов ($1610, 1750 \text{ см}^{-1}$) и кислот (1780 см^{-1}). При 450° триазин полностью распадался за 30 мин в основном до перфтороксаалкановых кислот.

При взаимодействии ПФАТ с NH_3 (мольное отношение NH_3 : элементарное звено = 1 : 10) в течение 24 ч при комнатной температуре величина $[\eta]$ уменьшалась с 0,47 до 0,08 дл/г, а в ИК-спектрах продуктов реакции появлялись полосы при $1610, 1650$ и 1680 см^{-1} , характерные для имидоиламидиновых и амидиновых группировок [3].

Выше 470° наблюдалась интенсивная деструкция ПФАТ, обусловленная гомолитическим разрывом связей C—C и C—O (рис. 4). Как видно из рисунка, изменение содержания COF_2 , $\text{CF}_3 - \text{COF}$, C_3F_8 и C_2F_4 проходит через максимум, что указывает на участие этих соединений во вторичных реакциях, в результате которых образуются, в частности, перфторизобутилен и перфторциклогексан (последний идентифицирован методом газовой хроматографии).

Нами также установлено, что при пиролизе ПФАТ в замкнутой системе при высоких температурах образуется значительное количество газообразных нитрилов перфтороксаалкановых кислот, появление которых невозможно объяснить только разложением концевых амидных групп. Образование их связано с распадом триазиновых циклов, который ускоряется термически нестабильными продуктами пиролиза полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шелгаев В. Н., Ярош А. А., Толмачева Г. М., Круковский С. П., Пономаренко В. А. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 11, с. 814.
2. Пономаренко В. А., Шелгаев В. Н., Кечина А. Г., Ярош А. А., Круковский С. П. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 3, с. 553.
3. Шелгаев В. Н., Ярош А. А., Круковский С. П., Пономаренко В. А. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 11, с. 807.
4. Paciorek K. L., Kratzer R. H., Rosser R. W., Kaufman J. J. Fluor. Chem., 1975, № 6, p. 241.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступила в редакцию
15.XII.1980

УДК 541(64+128)

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ АВТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК ПОЛИМЕРА

Богомолова Т. Б., Гантмахер А. Р.

Одной из характерных особенностей кационной полимеризации углеводородных мономеров в присутствии каталитических систем на основе галогенидов металлов четвертой группы является нестационарное протекание процесса с автокатализическим возрастанием скорости, наблюдающееся при повышенных температурах и концентрациях мономера и катализатора [1]. В работах [2–4] развито представление об определяющем влиянии на характер полимеризации состава каталитических комплексов и, следовательно, состава противоиона. На примере полимеризации α -метилстирола, стирола и изобутилена в присутствии каталитической системы SnCl_4 — вода показано, что вследствие образования хлорным оловом шестикоординационных комплексов процесс может протекать под влиянием как комплексов состава $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I), так и перекрестных комплексов $\text{SnCl}_4 \cdot \text{M} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II), где M — молекула мономера или полимерная молекула с концевыми двойными связями, причем последние комплексы наиболее актив-

ны в инициировании и дают наиболее стабильный противоин. Полимеризация стирола и изобутилена в условиях образования комплексов II протекала с возрастанием скорости во времени. На основании кинетических данных автокатализ был объяснен накоплением в начале процесса полимера с ненасыщенными концевыми группами, молекулы которого участвуют в образовании наиболее активных в полимеризации комплексов.

Представлялось интересным исследовать влияние добавок полимера с конечными двойными связями на начальную стадию полимеризации. Получение такого полимера обеспечивалось проведением полимеризации в условиях автокаталитического протекания процесса.

Полимеризацию стирола в присутствии предварительно полученного ПС проводили следующим образом. В дилатометр, снаженный в верхней части тонкостенной стеклянной мембраной, помещали два шарика с катализатором, вакуумировали его и заполняли мономером и растворителем — хлористым этилом, содержащим необходимое количество воды; дилатометр отпаявали от установки, проводили полимеризацию при заданной температуре в условиях автокаталитического протекания процесса. После окончания полимеризации его вновь припаивали к вакуумной установке, разбивали бойком мембрану, удаляли растворитель, непрореагировавший мономер, катализатор. Затем снова заполняли дилатометр, отпаявали его от установки и после растворения полимера и достижения нужной температуры проводили полимеризацию в присутствии полученного в первой стадии полимера. Началом второй стадии полимеризации считали момент разбивания второго шарика с катализатором. До введения второй порции катализатора полимеризация не наблюдалась, что свидетельствует о достаточно высокой степени удаления катализатора из полимера, полученного в первой стадии и используемого в качестве добавки.

Введение добавки полизобутилена ввиду плохой растворимости полимера в хлористом этиле при пониженных температурах осуществляли другим способом. В дилатометр, к верхней части которого припаяна отделенная стеклянной мембраной ампула с раствором мономера (изобутилена или стирола) и воды в хлористом этиле, помещали два шарика с катализатором, заполняли дилатометр на половину объема изобутиленом и хлористым этилом, содержащим необходимое количество воды, отпаявали от установки и проводили полимеризацию при заданной температуре. Контроль за кинетикой осуществляли по параллельно поставленному контрольному опыту. После окончания первой стадии полимеризации разбивали стеклянную мембрану, быстро заполняли дилатометр переливанием из боковой ампулы, разбивали второй шарик с катализатором и наблюдали кинетику полимеризации в присутствии ранее полученного полимера. Концентрацию катализатора и сокатализатора во второй стадии полимеризации рассчитывали по суммарному количеству этих компонентов, введенному в обе стадии.

Влияние добавок предварительно полученного полимера на молекулярные массы и ММР полистирола и полизобутилена

| Опыт *, № | [M] моль/л | [SnCl ₄] | [H ₂ O] | [Полимер], моль/л ** | T° | [η], дл/г | M _v *** · 10 ⁻³ | M _w /M _n (по данным ММР) |
|---------------|---------------|----------------------|--------------------|-------------------------|-----|-----------|---------------------------------------|--|
| Полистирол | | | | | | | | |
| 1 (1a) | 1,2 | 0,005 | 0,0010 | — | 20 | 0,125 | 18,2 | 2,34 |
| 2 | 1,2 | 0,005 | 0,0010 | 0,5 | 20 | 0,180 | 29,8 | 3,42 |
| 3 | 1,8 | 0,010 | 0,0015 | — | 0 | 0,410 | 94,1 | — |
| 4 | 1,8 | 0,010 | 0,0015 | 0,25 | 0 | 0,370 | 81,5 | — |
| 4a | 1,5 | 0,010 | 0,0010 | — | 20 | 0,240 | 44,7 | — |
| Полизобутилен | | | | | | | | |
| 5 | 1,0 | 0,015 | 0,0010 | — | -50 | 1,830 | 292,0 | 2,43 |
| 6 | 1,0 | 0,015 | 0,0010 | 0,5 | -50 | 0,780 | 102,2 | 2,56 |
| 6a | 1,0 | 0,010 | 0,0010 | — | -20 | 0,440 | 49,4 | 3,72 |

* Опыты 1, 3, 5 — контрольные к опытам с добавками полимера 2, 4, 6 соответственно: полимеры, полученные в опытах 4а и 6а, использовались в качестве добавок к опытам 4 и 6; добавка полимера к опыту 2 синтезирована в условиях опыта 1.

** Концентрация добавки полимера выражена в молях заполимеризованного мономера на литр.

*** Для ПС рассчитана по формуле, приведенной в работе [5], для полизобутилена — по формуле, приведенной в работе [6].

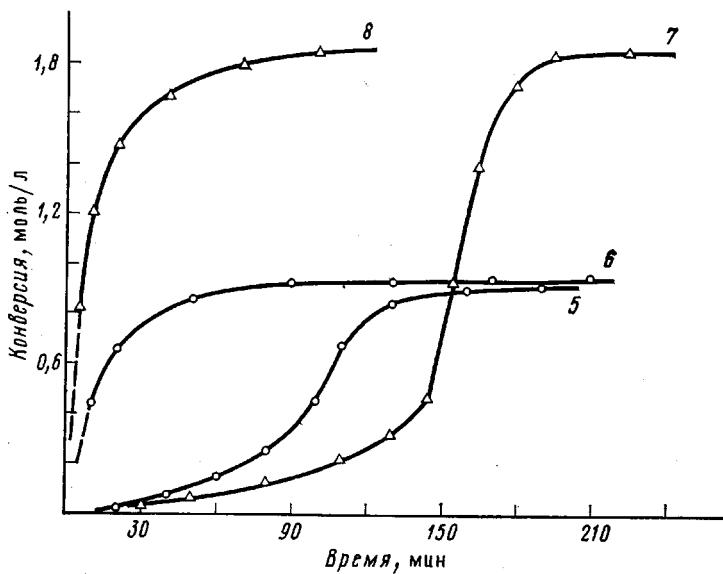
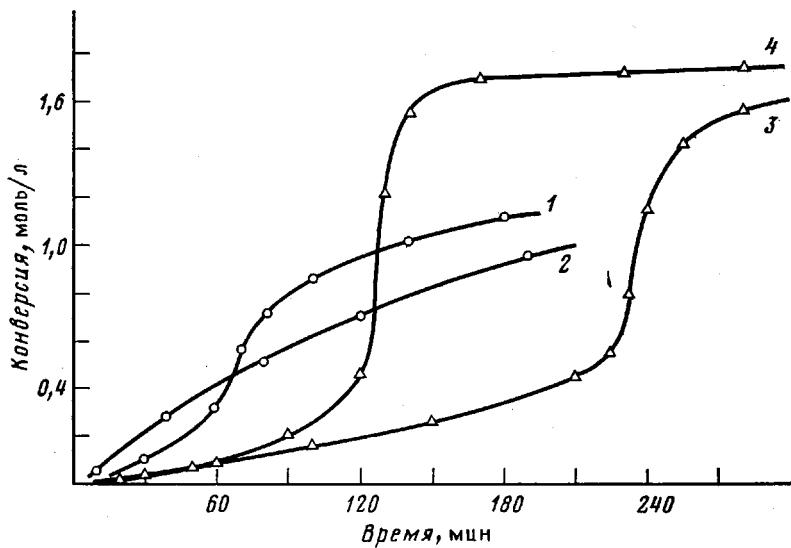


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации стирола без добавки (1, 3) и в присутствии предварительно полученного ПС (2, 4) при 20 и 0° соответственно, полимеризация изобутилена и стирола с добавкой предварительно полученного полизобутилена (6, 8) и без добавки (5, 7). Концентрации исходных веществ, условия проведения полимеризации, а также условия получения полимера-добавки приведены в таблице. 7, 8: $[M]_0=2$, $[SnCl_4]=0,015$, $[H_2O]=0,001$ моль/л, 0°; 8: [полимер] = 0,5 моль/л. Здесь и на рис. 2 номера кривых соответствуют номерам опытов в таблице

Из рассмотрения кинетических кривых, приведенных на рис. 1, следует, что добавление предварительно полученного полимера в начальной стадии полимеризации приводит к уменьшению (кривая 4) или полному исчезновению индукционного периода (кривые 2, 6, 8). Получение полимера-добавки проводили как при той же температуре (опыт 1а), при которой проводили опыт с добавкой, так и при более высокой температуре с целью понижения его молекулярной массы (опыт 4а и 6а) (таблица).

Присутствие полизобутилена вызывало более значительный эффект, причем, резкое возрастание начальной скорости от введения предварительно полученного полизобутилена наблюдалось при полимеризации как изобутилена (кривая 6), так и стирола (кривая 8). Вероятно, это связано с особенностями строения концевых двойных связей полизобутилена —

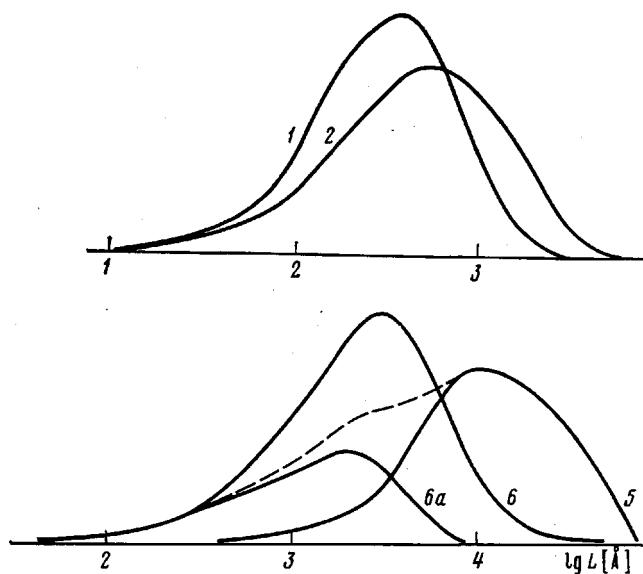


Рис. 2. Кривые ММР ПС (1, 2) и полизобутилена (5, 6, 6a), полученные на гельхроматографе фирмы «Waters». L — контурная длина эквивалентных ПС-цепей (калибровка по полистирольным стандартам фирмы «Waters»). Штриховая линия характеризует ММР смеси полимеров — контрольного и добавки, соответствующей в количественном отношении опыту 6

их большей основностью и, следовательно, большей активностью в комплексообразовании по сравнению с концевыми двойными связями ПС [4].

Полученные результаты являются прямым подтверждением сделанного ранее [4] на основании кинетического изучения полимеризации стирола и изобутилена заключения, что индукционный период и последующее автокаталитическое возрастание скорости полимеризации этих мономеров в присутствии галогенидов металлов четвертой группы обусловлены образованием и накоплением в начальной стадии процесса наиболее активных в полимеризации комплексов с участием полимера.

Добавление предварительно полученного полимера вызывало возрастание молекулярной массы ПС (таблица, опыты 1 и 2) и смещение максимума ММР в высокомолекулярную область (рис. 2, кривые 1, 2) в том случае, если получение полимера-добавки и последующий опыт с добавкой проводили при одинаковой температуре. Из этого следует, что полимер, введенный в полимеризующуюся систему в начале процесса, принимает участие в последующей полимеризации наряду с мономером.

Добавление полимера, полученного при более высокой температуре, вызывало понижение молекулярной массы ПС и полизобутилена (таблица, опыты 3—4, 5—6) и смещение максимума ММР в низкомолекулярную область (рис. 2, кривые 5, 6, 6a). Однако сравнение кривой ММР полизобутилена, синтезированного в присутствии добавки более низкомолекулярного полимера (кривая 6), с кривыми ММР полимера-добавки (кривая 6a) и контрольного полимера, синтезированного без добавки (кри-

вая 5), показывает, что ММР полимера б более узкое, чем ММР смеси полимеров (кривые 5 и 6а) – полимера-добавки и контрольного. Следовательно, и в этом случае молекулы полимера-добавки принимают участие в последующей полимеризации.

Таким образом, результаты проведенного исследования показали, что автокатализитическое возрастание скорости полимеризации стирола и изобутилена в присутствии катализаторов на основе хлорного олова связано с образованием и накоплением в начальной стадии процесса полимерных цепей с концевыми двойными связями, которые участвуют в образовании наиболее активных катализитических комплексов и дают наиболее стабильные противоионы. Из полученных данных следует также, что полимеры, получающиеся при автокатализической полимеризации, принимают участие в актах роста цепи.

Авторы выражают благодарность А. Л. Изюмникову за помощь в исследовании ММР полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Плещ П. Катионная полимеризация. М.: Мир, 1966, гл. 4, 6.
2. Людвиг Е. Б., Гантмахер А. Р., Медведев С. С. Докл. АН СССР, 1964, т. 156, № 5, с. 1163.
3. Богомолова Т. Б., Гантмахер А. Р. Докл. АН СССР, 1974, т. 217, № 2, с. 369.
4. Богомолова Т. Б., Гантмахер А. Р. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 6, с. 1315.
5. Trossarelli L. T., Gampi C., Saini G. J. Polymer Sci., 1959, v. 35, № 128, p. 205.
6. Matsumoto T., Nishioka N., Fujita H. J. Polymer Sci. A-2, 1972, v. 10, № 1, p. 23.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
19.XII.1980

УДК 541.64:542.952

ТЕПЛОВАЯ ИНЕРЦИОННОСТЬ ПЕРЛИТА И КРИТЕРИАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПОРАХ НАПОЛНИТЕЛЯ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Тоноян А. О., Сурков Н. Ф., Папоян А. Т.,
Давтян С. П., Дьячковский Ф. С., Ениколопян Н. С.

Эксплуатационные свойства наполненных полимерных материалов помимо ряда таких факторов, как равномерное покрытие поверхности наполнителя каталитической системой, надмолекулярная структура полимера в порах наполнителя, адгезия полимера к наполнителю и др., определяются также тепловым режимом реакционной массы и теми температурными неоднородностями, которые могут возникнуть в порах наполнителя при полимеризации. Образование подобных неоднородных температурно-конверсионных полей в отдельных частицах наполнителя может быть связано с высокими скоростями реакции и с низким значением коэффициента теплопроводности в частицах наполнителя. Экспериментальное определение перегревов в частицах наполнителя в процессе самой полимеризации представляется сложной задачей, поэтому в данной работе сделана попытка оценить тепловую инерционность пористого наполнителя в отсутствие полимеризации, а также найти критическую скорость полимеризации, ниже которой температурно-конверсионное поле в ходе полимеризации является однородным.

На рис. 1 приведена схема измерительной ампулы. В ампулу 1 из нержавеющей стали, содержащую пористый наполнитель – перлит 2, через трубку 3 подавали горячий или холодный поток воздуха. Температуру ампулы с перлитом измеряли дву-