

Сравнение термомеханических кривых продукта реакции ПХФ с пирокатехином и олигомерных фосфазенов Ia и IIa (рис. 3) показывает, что полимер II размягчается при более высокой температуре, чем его низкомолекулярные аналоги и в широком температурном интервале.

Таким образом, изучение взаимодействия олигомерных и полимерных хлорфосфазенов с пирокатехином в присутствии триэтиламина показало принципиальную возможность получения карбового поли-*o*-фенилендиоксифосфазена, хотя его образование и сопровождается побочными реакциями расщепления фосфазеновой цепи [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградова С. В., Выгодский Я. С. Успехи химии, 1973, т. 42, № 7, с. 1225.
2. Allkok H. R. J. Amer. Chem. Soc., 1963, v. 85, № 24, p. 4050.
3. Allkok H. R., J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 13, p. 2591.
4. Allkok H. R., Kugel R. L. Inorgan. Chem., 1966, v. 5, № 6, p. 1016.
5. Chang M. S., Matuszko A. J. Chem. Ind., 1962, № 9, p. 410.
6. Rätz R. F., Schroeder H., Ulrich H., Kober E., Grundmann C. J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, № 4, p. 551.
7. Pornin R. Bull. Soc. Chim. France, 1966, № 9, p. 2861.
8. Wende A., Joel D. Z. Chem., 1963, B. 3, № 12, S. 467.
9. Hergenrother W. L., Halasa A. F. Пат. 4 219 637 (США).—Опубл. в РЖХим, 1981, 8C327II.
10. Hergenrother W. L., Halasa A. F. Пат. 4 221 898 (США).—Опубл. в РЖХим, 1981, 9C304II.
11. Олкок Г. Фосфоразистые соединения. М.: Мир, 1976. 563 с.
12. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 444 с.
13. Meyer H. Z. analyt. Chem., 1924, B. 64, № 1, S. 72.
14. Licht K., Kriegsmann H. Z. Chem., 1965, B. 5, № 12, S. 462.
15. Гольдин Г. С., Федоров С. Г., Никитина Г. С., Запускалова С. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 4, с. 344.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
29.XII.1982

УДК 541.64:547.538.141

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА, ИНИЦИИРОВАННОЙ КАОЛИНИТОМ

*Полушкин В. А., Динер В. А., Локуциевский В. А.,
Хан И. Г.*

В литературе описаны реакции полимеризации стирола, инициируемые природными алюмосиликатами,— монтмориллонитом и каолинитом [1–4]. Закономерности, характеризующие «суммарный» процесс полимеризации стирола, адсорбированного на каолине из газовой фазы, приведены в работе [3]. Подразумевалось, что в результате полимеризации образуется полимерный продукт, не отличающийся по своему составу от обычного ПС. Однако дальнейшие исследования показали, что полимеризация стирола на каолине протекает по более сложному (чем ранее предполагалось) механизму и может приводить к одновременному образованию различных продуктов, в том числе продукта, существенно отличающегося по своей природе от ПС. Настоящая работа посвящена исследованию состава и структуры полимерных продуктов полимеризации стирола, адсорбированного на каолините.

В качестве объектов исследования выбраны образцы Al- и Na-формы (обменная емкость 33,5 мкг-экв/г) и смешанной H-Al-формы (Н-емкость 17,3 мкг-экв/г) каолинита Пряжиновского месторождения.

Полимеризацию стирола на каолине вели из газовой фазы при 25° в насыщенных парах мономера после предварительного вакуумирования.

ИК-спектры образцов в виде пленок на окнах из NaCl измеряли в вакуумной кювете на спектрофотометре UR-20, спектры комбинационного рассеяния — на приборе MOLE-77 ($\lambda=514,5$ нм)¹.

¹ Авторы благодарны Н. В. Козловой за помощь при обсуждении данных спектроскопии комбинационного рассеяния.

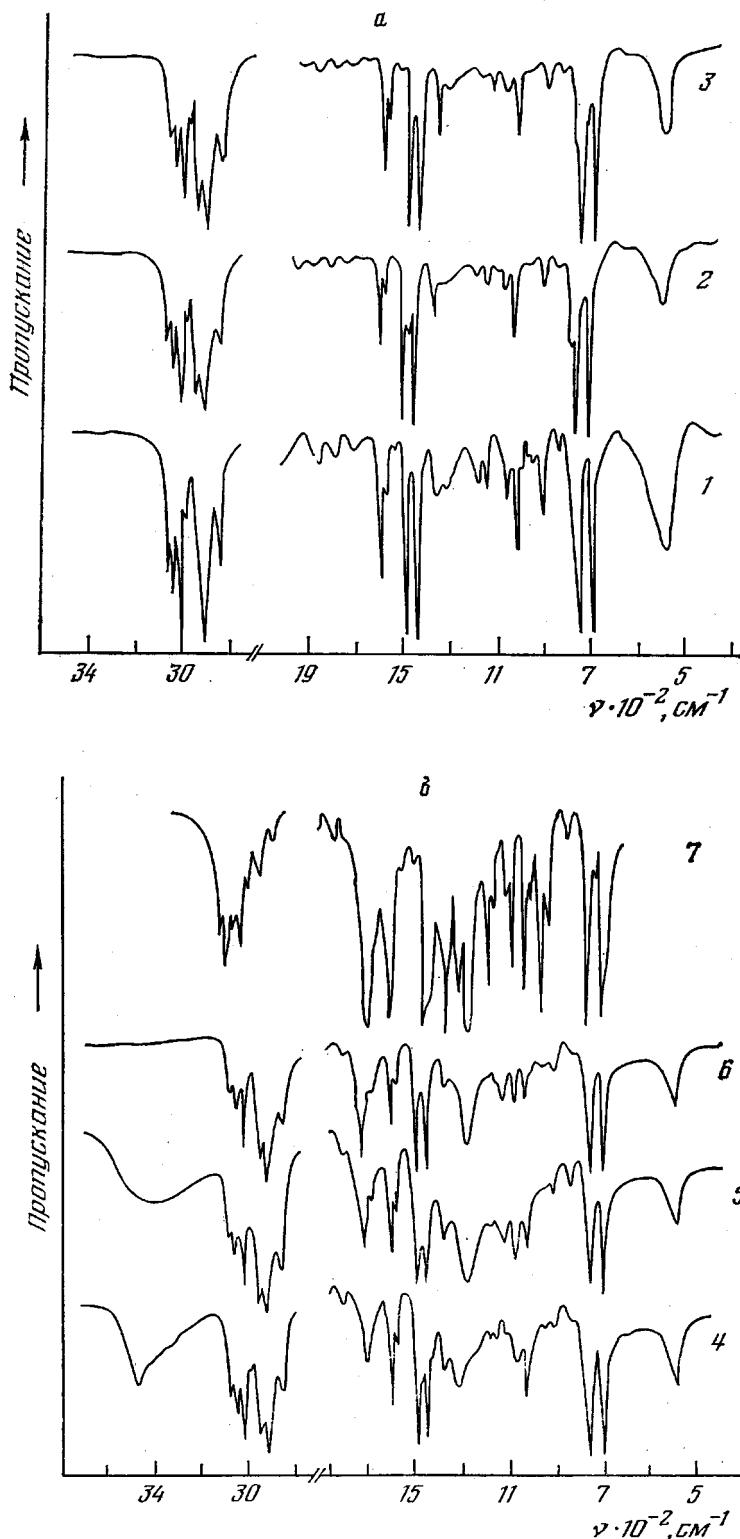


Рис. 1. ИК-спектры: а - первая фракция ПС, полученная полимеризацией стирола на Al- (2) и Na-каолините (3); 1 - эталонный ПС; б - вторая фракция ПС, выделенная через 10 мин (4), 5 ч (5) и 100 ч после завершения полимеризации (6); 7 - ацетофенон

При полимеризации стирола на каолине полимер химически с подложкой не связан и поэтому полностью экстрагируется растворителями. Изучение отмытого бензолом полимера методом тонкослойной хроматографии показало, что при полимеризации стирола, адсорбированного на каолине, в ряде случаев образуется два продукта, различающихся как по значению R_f , так и по характеру свечения в УФ-свете. Эти продукты были разделены методом адсорбционной хроматографии на силикагеле (элюент — смесь бензола и петролейного эфира (3 : 5 по объему)).

Свойства продуктов полимеризации стирола на каолините

Подложка	Фракция,	Содержание, %	M	Элементный состав, %			Брутто-формула
				С	Н	О	
H-Al-каолин	1	88	730	92,22	7,77	—	C ₈ H ₈
	2	12	750	90,36	7,53	2,11	C ₈ H ₈ O _{0,14}
Al-каолин	1	92	720	92,20	7,60	—	C ₈ H ₈
	2	8	730	90,50	7,54	1,96	C ₈ H ₈ O _{0,13}
Na-каолин	1	99	680	92,14	7,66	—	C ₈ H ₈
	2	<1	680	90,37	7,52	2,11	C ₈ H ₈ O _{0,14}

Некоторые характеристики выделенных фракций, образующихся при полимеризации стирола на каолине, приведены в таблице. Элементный состав первой фракции близок к составу обычного ПС. Наличие кислорода во второй фракции свидетельствует о присутствии в молекулах вещества кислородсодержащих групп. В то же время соотношение С : Н в обеих фракциях отвечает соотношению этих элементов в стироле.

Образование двух продуктов естественно было связать с особенностями полимеризации на поверхности каолина. Большинством авторов предполагается катионный механизм полимеризации стирола на природных алюмосиликатах [1, 2]. В пользу катионного механизма можно отнести следующие экспериментальные факты, наблюдавшиеся при полимеризации стирола, адсорбированного на каолине из газовой фазы.

В течение реакции частицы каолина ярко окрашиваются, но при взаимодействии с нуклеофильными агентами обесцвечиваются. При нейтрализации кислотных центров аминами реакция замедляется вплоть до полного прекращения. При полимеризации образуется низкомолекулярный ПС. Кислород не оказывает ингибирующего влияния; в то же время вода — эффективный ингибитор. Активность различных катионных форм каолинита коррелирует с их кислотностью. Кроме того, было установлено, что перечисленные закономерности характерны и для реакции на каолине мономеров, способных к полимеризации только по катионному механизму — α -метилстирола, простых виниловых эфиров.

Учитывая сказанное, при обсуждении возможных структур ПС мы исходили из предположения, что полимеризация стирола, адсорбированного на каолините, протекает по катионному механизму. В принятых условиях эксперимента гидратационная вода, координационно связанная с обменными катионами, остается. Такие молекулы образуют кислотные центры Брейстеда, которые, очевидно, инициируют полимеризацию.

Основной реакцией ограничения роста при катионной полимеризации стирола является передача цепи на мономер либо переносом протона на молекулу мономера, либо электрофильным замещением в ароматическом ядре. В первом случае образуется концевая двойная связь, во втором — индановая группировка. Таким образом, продукты полимеризации стирола на каолине могут различаться как по элементному составу (таблица), так

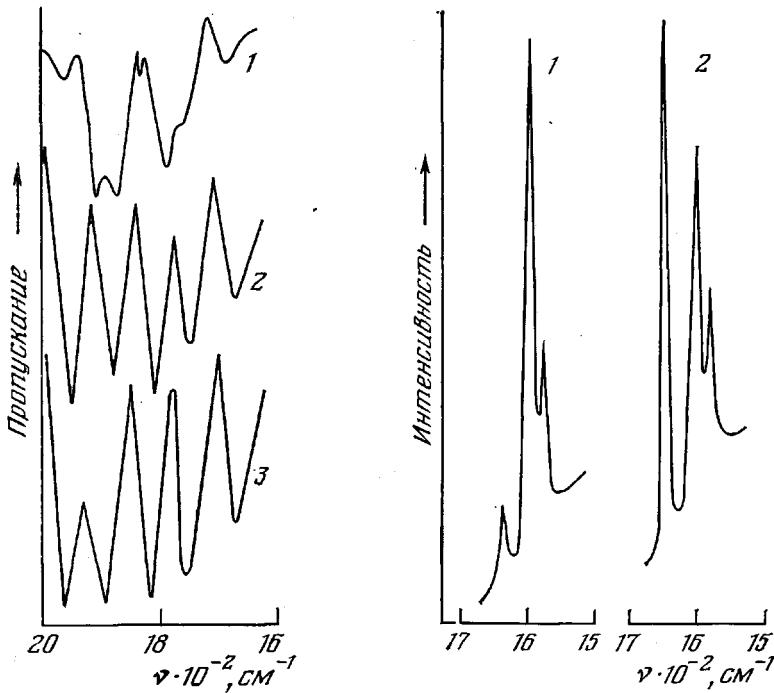


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. ИК-спектры 1,2-дизамещенного ароматического ядра (1), монозамещенного ароматического ядра (2) и первой фракции ПС (3)

Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния первой фракции ПС (1) и стирола (2)

и структурой концевых групп. Результаты спектроскопического исследования выделенных фракций ПС представлены на рис. 1.

ИК-спектры первой фракции ПС, полученной при полимеризации на Na- и Al-каолине, совпадают. Оба спектра подобны спектру эталонного ПС за исключением полосы при 2960 см^{-1} , которая относится к валентным колебаниям концевой группы CH_3 , что подтверждается присутствием в спектрах более интенсивной по сравнению с эталоном полосы 1375 см^{-1} , отвечающей деформационным колебаниям CH_3 -группы. Появление поглощения концевой группы CH_3 в спектрах первой фракции ПС объясняется низкой степенью полимеризации.

Как было показано на модельных соединениях [5], присутствие слабой полосы 1310 см^{-1} и полосы 1154 см^{-1} характерно для роста цепи ПС путем регулярного присоединения типа «голова к хвосту».

Полосы поглощения, характерные для стереорегулярного ПС (1364 , 1314 , 1297 , 1185 [6] и 557 см^{-1} [7]) в спектре первой фракции отсутствуют. Следовательно, полимер имеет атактическую структуру.

Для определения механизма обрыва при образовании первой фракции ПС ИК-спектры образцов в области 1700 – 2000 см^{-1} были сопоставлены со спектрами моно- и 1,2-дизамещенных ароматических производных (рис. 2), отвечающих соответственно строению обычного ПС и ПС с индановой группировкой. Из сравнения спектров следует, что в первой фракции ПС индановые структуры отсутствуют.

Поглощение, отвечающее двойной связи $\text{C}=\text{C}$, в ИК-спектре первой фракции не обнаружено. Однако полоса 1640 см^{-1} в спектре комбинационного рассеяния этой фракции (рис. 3) однозначно указывает на наличие связи $\text{C}=\text{C}$. Сопоставление отношений интенсивностей поглощения при

1600 и 1640 см⁻¹ в спектрах первой фракции и стирола с их ММ показало, что практически каждая цепь ПС содержит одну связь С=С. Это позволяет считать, что при полимеризации стирола, адсорбированного на каолине, передача цепи осуществляется отрывом протона от растущей цепи с образованием концевой двойной связи.

В ИК-спектре второй фракции ПС (рис. 1, б) содержатся все полосы поглощения первой фракции. Соотношение этих полос в спектрах обеих фракций примерно одинаково. Вместе с тем дополнительно имеются полосы с основными максимумами поглощения при 1720 и 3480 см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям карбонильной и гидроксильной групп, а также полоса при 1280 см⁻¹.

Было отмечено, что соотношение интенсивностей поглощения групп С=О и ОН во второй фракции ПС зависит от времени, прошедшего с окончания полимеризации (рис. 1, б, спектры 4–6). Полимер, выделенный сразу же после завершения реакции, характеризуется сильным поглощением ОН-группы и слабым поглощением карбонильной группы. При хранении модифицированного порошка в вакууме интенсивность полосы ОН-группы падает, а полосы карбонильной группы возрастает. Предельная структура второй фракции характеризуется полным отсутствием поглощения гидроксильной группы.

Внедрение ОН-группы в молекулу ПС, на наш взгляд, может быть осуществлено двумя путями. Образование второй фракции может явиться результатом реакции отрыва, заключающейся в присоединении к растущему карбкатиону гидроксильной группы молекулы воды, координационно связанной с обменным катионом. Вместе с тем нельзя исключить присоединения координационной воды к концевым двойным связям молекулы первой фракции. В роли катализатора этой реакции могут выступать поверхностные кислотные группы каолина. Как следует из данных рис. 2, ОН-содержащие производные ПС лабильны и претерпевают дальнейшее окисление вплоть до образования в молекуле кетонной группы. Тот экспериментальный факт, что после прекращения полимеризации наблюдается рост содержания второй фракции, позволяет отдать предпочтение второй схеме, предполагающей присоединение молекулы координационной воды к концевой связи С=С первой фракции ПС.

Поглощение в области 1280 см⁻¹, скорее всего, связано с валентными и деформационными колебаниями С—С—С в кетонной группировке [8]. В самом деле, эта полоса присутствует в спектре ацетофенона, представляющего в принципе модель второй фракции ПС (рис. 1, б, спектр 7).

При исследовании состава продуктов полимеризации стирола на различных катионных формах каолинита было установлено (таблица), что соотношение фракций зависит от природы обменного катиона: с ростом поляризующей способности катиона возрастает и содержание второй фракции. Это хорошо согласуется с предложенной схемой присоединения молекул координационной воды к связи С=С первой фракции ПС.

Таким образом, выполненное исследование позволило выявить особенности полимеризации стирола, адсорбированного на каолине, и показало, что молекулы воды, связанные с обменными катионами, могут вступать в реакции с образующимися полимерными молекулами. Можно ожидать, что покрытие частиц каолина молекулами ПС обычного строения и молекулами, содержащими полярные группы, окажет определенное влияние на свойства модифицированного порошка.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность Б. Л. Цетлину за обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Solomon D. H., Rosser M. J. J. Appl. Polymer Sci., 1965, v. 9, № 4, p. 1261.
2. Савкин А. Г., Овчаренко Ф. Д., Брык М. Т., Васильев Н. Г. Докл. АН ССР, 1979, т. 247, № 4, с. 884.
3. Динер В. А., Полушкин В. А., Власов А. В., Лапин В. В., Цетлин Б. Л. Высокомол. соед. Б, 1981, т. 23, № 6, с 453.
4. Solomon D. H., Loft B. C. J. Appl. Polymer Sci., 1968, v. 12, № 3, p. 1253.
5. Nagomitsuro U. K., Kokei T. Kodyo Kadaku Zasshi, 1959, v. 62, № 9, p. 1469.
6. Tadokoro H., Nishiyama N., Nozakura S., Murahashi S. J. Polymer Sci., 1959, v. 36, № 130, p. 553.
7. Покровский Е. И., Федорова Е. Ф. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 4, с. 647.
8. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977, с. 178.

Центральный научно-исследовательский
институт бумаги

Поступила в редакцию
2.1.1983

УДК 541.64:539.3

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ РАЗВИТИЯ У ОРИЕНТИРОВАННОГО ЖЕСТКОЦЕПНОГО ПОЛИМЕРА ВЫНУЖДЕННОЙ ЭЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Иванов Ю. М.

)

Развитие вынужденной эластической деформации [1, 2] исследовали за последнее время в ряде работ [3–12] главным образом на гибкоцепных полимерах. Были выяснены различные типы деформационного механизма: кинетика деформации в начальной стадии контролируется конформационным механизмом с переходом к деструкционному за пределом вынужденной эластичности $\sigma_{\text{вз}}$, в частности, в области установившейся скорости деформирования («установившейся» ползучести [7, 9, 12]). Эти две стадии различаются значениями кинетических параметров деформирования [12]. На первой стадии более низкая энергия активации E_0 и меньшая величина предэкспоненты $\dot{\varepsilon}_0$ в уравнении скорости деформации [1]

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \exp\left(-\frac{E_0 - \delta\sigma}{RT}\right), \quad (1)$$

где σ — напряжение, δ — объем кинетической единицы, R — газовая постоянная, T — температура. Во второй стадии E_0 определяется разрывами химических связей при предэкспоненциальном множителе $\dot{\varepsilon} = 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Могло сложиться представление, что процесс нелинейного деформирования полимеров за пределом вынужденной эластичности, в том числе с установившейся скоростью, обусловлен деструкционным механизмом. К этому, казалось бы, ведет и тот факт, что деформирование под действием нагрузки происходит всегда на фоне разрывов химических связей; кроме того, температурная зависимость деформаций и долговечности полимеров [9] порождает определенные черты сходства в развитии соответствующих процессов.

Представляло интерес рассмотреть этот вопрос для жесткоцепного полимера, используя в качестве модели при проведении экспериментов