

ЛИТЕРАТУРА

1. Багиров М. А., Аббасов Т. Ф., Джалилов Т. Н., Джабаров А. С., Жаворонков В. М., Нефедов Г. Д., Керимов Ф. М. А. с. 939486 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1982, № 24, с. 131.
2. Багиров М. А., Рагимов Я. Г., Аббасов Т. Ф., Аббасов С. А. Физика твердого тела, 1973, т. 15, № 5, с. 1579.
3. Робежко А. Л., Важов В. Ф., Ефремова Г. В., Лебедев С. М., Ушаков В. Я. Физика твердого тела, 1981, т. 23, № 11, с. 3360.
4. Лебедев С. М., Важов В. Ф., Ушаков В. Я. Журн. техн. физики, 1983, № 4, т. 53, с. 752.
5. Ушаков В. Я., Робежко А. Л., Ефремова Г. В. Физика твердого тела, 1984, т. 26, № 1, с. 45.

Азербайджанский политехнический
институт им. Ч. Ильдырьма

Поступила в редакцию
1.VI.1984

УДК 541.64 : 547 (39+551)

ВЛИЯНИЕ ДИМЕТИЛАНИЛИНА НА ВЫХОД ПОЛИМЕРА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ИНИЦИРОВАННОЙ ПЕРЕКИСЬЮ БЕНЗОИЛА

Эпимахов Ю. К., Галибей В. И., Худякова Е. А.

Как показано ранее [1–4], при полимеризации виниловых мономеров, инициированной окислительно-восстановительными системами диацильные пероксиды — третичные амины, наблюдаются некоторые особенности. Так, при полимеризации стирола происходит ускоренное расходование перекиси бензоила (ПБ) [2], или перекиси бисэтоксисукцинила [1], по сравнению с диметиланилином (ДМА). Это связано с тем, что ДМА и продукты его взаимодействия с пероксидами активируют разложение диацильных перекисей. ДМА не только ускоряет разложение перекисей, но и является передатчиком цепи [3]. Аналогичная картина наблюдается при полимеризации ММА, инициированной системой ПБ — эпоксидамин [4].

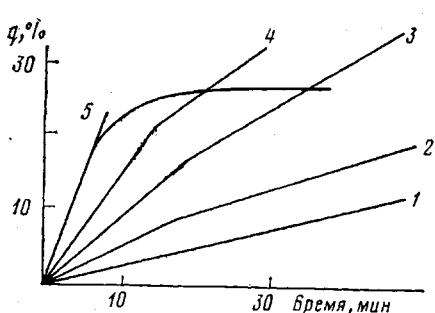


Рис. 1. Зависимость q от времени при полимеризации ММА, инициированной системой ПБ — ДМА. $[ПБ] = 0,05$ моль/л, $[ДМА] = 0$ (1); $0,005$ (2); $0,025$ (3); $0,05$ (4) и $0,25$ моль/л (5); 333 К

личных количеств ДМА. Как следует из рис. 1, введение ДМА и увеличение его концентрации приводят к возрастанию начальной скорости полимеризации w_0 . Следует отметить, что в случае, когда $[ПБ] > [ДМА]$, на кинетических кривых наблюдается излом, делящий их на два прямолинейных участка; после начального непродолжительного периода наступает длительный период со стационарной w_c , несколько меньшей, чем на пер-

вом участке. В случае, когда $[ПБ] < [ДМА]$, w_0 плавно понижается и со временем процесс прекращается в результате быстрого расходования ПБ [2, 5]. Таким образом, хотя более низкой [ДМА] соответствует меньшая w_0 , при незначительной [ДМА] реакция протекает дольше и в полимеризующейся системе может быть достигнут больший выход. Поэтому задача настоящей работы — изучение влияния исходной концентрации ДМА, температуры и продолжительности полимеризации ММА, инициированной ПБ, на выход полимера.

Изучена зависимость выхода ПММА от начального соотношения концентраций ПБ и ДМА при 333, 313 К и комнатной температуре (293 ± 2 К). Почти во всех опытах $[ПБ] = 0,1$ моль/л, [ДМА] варьировали в пределах 0,150—0,0005 моль/л. Полимеры выделяли через 30 мин, 1 и 2 ч (при 313 и 333 К) и через 24 и 48 ч (при комнатной температуре).

Рис. 2. Зависимость выхода ПММА от концентрации ДМА. $[ПБ] = 0,1$ моль/л. Время полимеризации 0,5 (1), 1 (2) и 2 ч (3); 333 К

Рис. 3. Зависимость выхода ПММА от концентрации ДМА. а: $[ПБ] = 0,1$ моль/л. Время полимеризации 0,5 (1), 1 (2) и 2 ч (3). 313 К; б: $[ПБ] = 0,15$ (1) и 0,1 моль/л (2). Время полимеризации 24 (1) и 48 ч (2); 293 ± 2 К

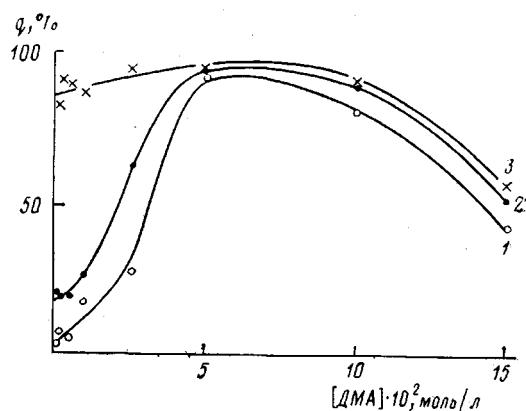


Рис. 2

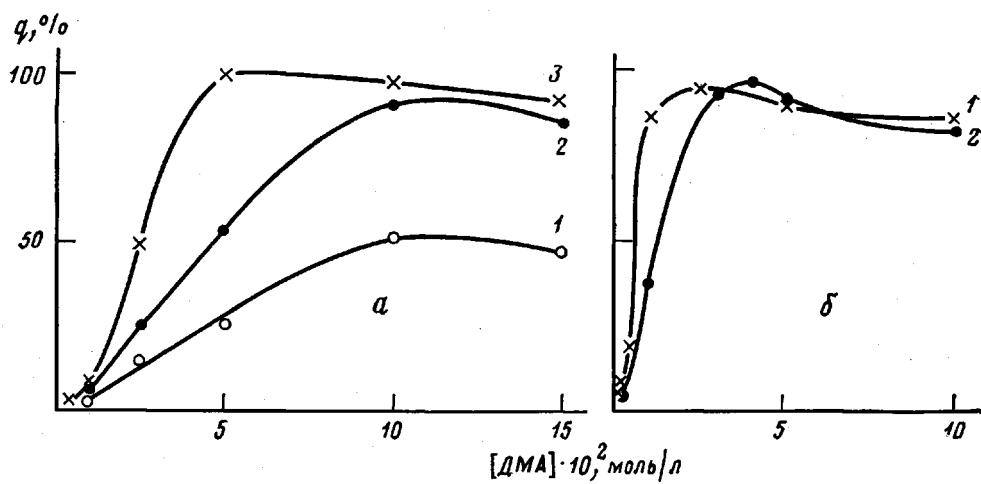


Рис. 3

Зависимость выхода ПММА от [ДМА] и времени полимеризации при 333 К представлена на рис. 2. Изменение [ДМА] в интервале 0,0005—0,05 моль/л приводит к повышению выхода полимера при полимеризации, продолжающейся 30 мин (кривая 1), при более высокой [ДМА] выход ПММА понижается. Увеличение времени сопровождается ростом q в интервале $[ДМА] = 0,0005—0,05$ моль/л и практически не влияет на величину q при более высоких концентрациях. Это связано с тем, что при высоких [ДМА] инициирующая система почти полностью исчерпывает себя в течение 30 мин. При $[ДМА] < 0,05$ моль/л система ПБ — ДМА продол-

жает генерировать радикалы дольше, о чем свидетельствует возрастание выхода полимера с увеличением времени. При полимеризации MMA при 333 К максимальный выход при продолжительности процесса 0,5–1 ч достигается при $[ДМА]=0,05$ моль/л, при дальнейшем увеличении времени максимум выхода ПММА сдвигается в сторону низких $[ДМА]$.

Как следует из рис. 3, а, увеличение времени при 313 К от 30 мин до 1 ч приводит к повышению выхода полимера во всем концентрационном интервале DMA; это говорит о том, что генерирование радикалов в данных условиях продолжается более 30 мин. Максимальный выход ПММА ($q=50\%$) через 30 мин от начала полимеризации приходится на эквимолярное соотношение компонентов инициирующей системы. В течение часа инициирующая система с начальной $[ДМА]\geqslant 0,1$ моль/л почти полностью себя исчерпала, о чем свидетельствует незначительное повышение выхода полимера при увеличении времени до 2 ч. При более низкой $[ДМА]$ инициирующая система не теряет своей активности и в течение 2 ч наблюдается увеличение выхода полимера со временем. Максимальный выход ПММА при времени полимеризации, равном 2 ч, соответствует $[ДМА]=0,05$ моль/л.

Проведение полимеризации MMA при комнатной температуре (рис. 3, б) показало, что при $[ДМА]=0,05–0,1$ моль/л инициирующая система остается активной менее суток и позволяет за это время достичь глубины превращения 83–90%, в то время как при $[ДМА]=0,005–0,04$ моль/л выход полимера увеличивается, если реакция продолжается 2 сут. При $[ДМА]=0,025$ моль/л и $[ПБ]=0,1$ моль/л достигнута глубина превращения 94,3%. При $[ДМА]<0,005$ моль/л кривые, характеризующие выход полимера при полимеризации в течение 1 и 2 сут, снова сходятся. Ввиду ничтожно малой концентрации DMA (и вторичной аминной компоненты), активирующих распад ПБ [2, 6], инициирующая система данного состава способна возбуждать полимеризацию MMA лишь до небольшой q , и процесс радикалообразования заканчивается в течение первых суток.

Как следует из рис. 2 и 3, при всех исследуемых температурах и концентрациях кривые зависимости q от начальной концентрации DMA имеют экстремальный характер, увеличение времени приводит к смещению максимума в сторону низких $[ДМА]$. Повышение температуры снижает выход полимера при высоких $[ДМА]$, что связано с быстрым расходованием ПБ в этих условиях.

Проведенное исследование показало, что оптимальной инициирующей системой, обеспечивающей максимальный выход полимера, будет система ПБ – DMA не с эквимолярным соотношением компонентов, как принято считать [7], а система, где начальная $[ПБ]>[ДМА]$. При практическом применении подобной инициирующей системы необходимо помнить, что начальные $[ПБ]$ и $[ДМА]$, обеспечивающие заданную q , будут определяться как температурой, так и временем, отведенным для полимеризации.

DMA очищали перегонкой в вакууме в атмосфере аргона, ПБ – перекристаллизацией из смеси этанола и хлороформа. MMA отмывали от ингибитора 10%-ным раствором щелочи, водой, сушили над $CaCl_2$ и трижды перегоняли в вакууме в инертной атмосфере. Смешиванием рассчитанных количеств исходных растворов ПБ, DMA в мономере и чистого MMA готовили растворы заданной концентрации. Дилатометры сразу же заполняли растворами исследуемой концентрации и помещали в термостат для полимеризации. q определяли дилатометрическим методом, выход полимера – весовым. В случае жидкой системы ПММА высаждали этанолом. Если получали вязкую или твердую систему, ее растворяли в ацетоне и полимер высаждали этанолом. Переосажденные полимеры сушили в вакуум-эксикаторе до постоянной массы.

ЛИТЕРАТУРА

- Галибей В. И., Скачинская Л. Э., Эпимахов Ю. К. Укр. хим. журн., 1982, т. 48, № 8, с. 886.
- Галибей В. И., Волошановский И. С., Эпимахов Ю. К. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 8, с. 602.

3. Галибей В. И., Эпимахов Ю. К. Укр. хим. журн., 1983, т. 49, № 8, с. 871.
4. Галибей В. И., Эпимахов Ю. К., Батог А. Е., Дерменжи Н. М. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 7, с. 492.
5. Уоллинг Ч. Свободные радикалы в растворе. М.: Изд-во иностр. лит., 1960, с. 532.
6. Налбандян Д. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИФХ АН ССР, 1975, с. 146.
7. Долголоск Б. А., Тинякова Е. И. Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов. М.: Наука, 1972, с. 240.

Одесский государственный университет
им. И. И. Мечникова

Поступила в редакцию
4.VI.1984

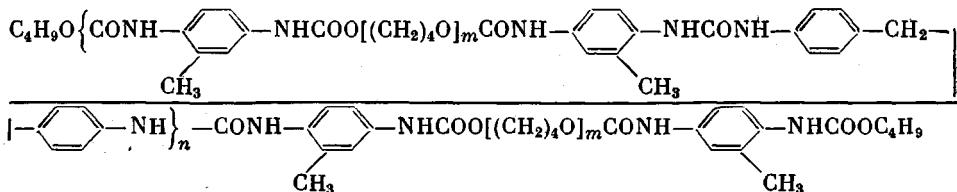
УДК 541(24+64)

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА СВОЙСТВА СЕГМЕНТИРОВАННЫХ ОЛИГОЭФИРУРЕТАНМОЧЕВИН

*Малышева Т. Л., Матюшов В. Ф., Демченко С. С.,
Липатов Ю. С.*

Микросегрегация гибких и жестких блоков в сегментированных полиуретанмочевинах определяет структуру и свойства этих полимеров [1–3]. Изучение влияния ММ полимера на степень микрофазного разделения и формирование доменной структуры позволяет глубже понять особенности процесса структурообразования.

В настоящей работе исследован гомологический ряд олигоэфируретанмочевин, состоящих из гибких полиэфирных и жестких уретанмочевинных блоков следующего строения:



Синтез олигомеров со степенью полимеризации $n=1-19$ проводили через макродизоцианат, который получали из полиокситетраметиленгликоля с $M=1000$ и 2,4-толуилдиизоцианата при мольном соотношении компонентов 1 : 2.

Макродизоцианат с содержанием изоцианатных групп 6,2% обрабатывали бутиловым спиртом в присутствии 0,1% дилаураата олова при комнатной температуре в течение 2 ч до достижения теоретического значения числа изоцианатных групп. Продукт реакции растворяли в N-метилпирролидоне до 70% концентрации и к раствору добавляли 4,4'-диаминодифенилметан. Реакционную смесь выдерживали 1 сут при комнатной температуре до полного исчезновения изоцианатных групп (оценка по ИК-спектрам). Полученный раствор олигомера разбавляли ДМФА и из него отливали пленку, которую высушивали при 353 К до постоянного веса. Линейный полимер получали при мольном соотношении макродизоцианата к диамину 1 : 1.

Исходные реагенты очищали по известным методикам: полиокситетраметиленгликоль сушили при 373 К в вакууме, 2,4-толуилдиизоцианат перегоняли в вакууме, 4,4'-диаминодифенилметан перекристаллизовывали в смеси бензола с гексаном, N-метилпирролидон и ДМФА очищали перегонкой в вакууме с добавлением 4,4'-дифенилметандизоцианата.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли в ДМФА. Зависимость $[\eta]$ от степени поликонденсации синтезированных олигомеров описывается линейной функцией $[\eta]=0,15\pm 0,0179n$ (дл/г) и изменяется от 0,16 дл/г для $n=1$ до 0,5 дл/г для $n=19$. Для линейного полимера $[\eta]=1,5$ дл/г.

Вязкость концентрированных (50%-ных) растворов олигомеров в N-метилпирролидоне определяли на приборе Reotest-2 (приставка конус – плита) при 296 К. Растворы представляют собой ньютоныевые жидкости.