

4. Аскеров А. К., Агаев Ф. Д., Алиев А. Д. Исследование радикальной сополимеризации фенил- β -хлорвинилкетона с винилароматическими мономерами. Препринты Междунар. симп. по макромолекулярной химии, ЮПАК, 1979. Т. 15. С. 471.
 5. Юрьев А. П. Практикум по технологии полимеризации пластмасс. М., 1964. С. 24.

Институт хлорорганического синтеза
АН АзССР

Поступила в редакцию
20.12.89

УДК 541(515+64):542.952

© 1990 г. Ф. Р. Грищенко, З. В. Фальченко, Н. А. Бусько,
В. К. Грищенко

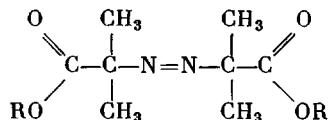
НОВЫЕ ИНИЦИATORЫ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Описаны свойства новых азоинициаторов радикальной полимеризации с гидразидными, гидразонными, оксиэтиламидными и аминоэтиламидными группами. Инициаторы использованы в термо- и фотоинициируемой полимеризации при синтезе высокомолекулярных соединений и олигомеров с концевыми реакционноспособными функциональными группами.

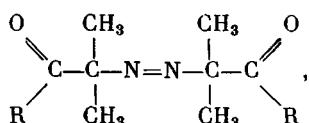
Азосоединения с функциональными группами – новый класс инициаторов радикальной полимеризации, перспективный для синтеза бифункциональных олигомеров на основе диеновых и винильных мономеров [1–9].

В настоящем сообщении описаны синтез и свойства инициаторов и олигомеров с реакционноспособными функциональными группами.

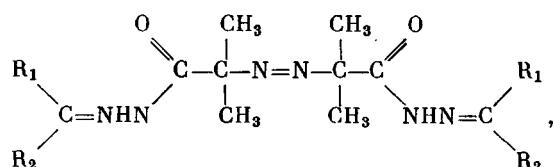
Из азоэфиров общей формулы



(R=алкил) при обработке их гидразином,monoэтаноламином,диаминомами синтезированы новые азоинициаторы радикальной полимеризации общей формулы



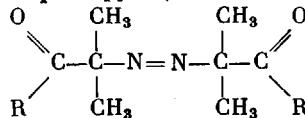
где R=NHNH₂, NH(CH₂)₂OH, NHCH(CH₃)CH₂NH₂. Обработкой 2,2'-азобис-изобутирогидразида (АИГ) различными альдегидами и кетонами в спиртовой среде при избытке карбонильного соединения получены азо-бис-изобутирогидразоны ацетальдегида (АГН-АА), ацетона (АГН-АЦ), метил-этилкетона (АГН-МЭК), циклогексанона (АГН-ЦГ) общей формулы



где R₁ и R₂=H, CH₃, C₂H₅, циклоалкил и др. Характеристики полученных соединений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Азоинициаторы с функциональными группами



R	Выход, %	T _{пл} (с разл.), K	Элементный анализ					
			найдено		брутто-формула	вычислено		
			C	H		C	H	
-NNHN ₂	87,0	433–435	41,70	7,70	C ₈ H ₁₆ N ₄ O ₂	41,74	7,83	
-NHCH ₂ CH ₂ OH	95,0	413–415	49,81	8,35	C ₁₂ H ₂₄ N ₄ O ₂	50,00	8,33	
-NHCH(CH ₃)CH ₂ NH ₂	95,0	Трудно-кристаллизуемое масло	50,21	9,62	C ₁₄ H ₃₀ N ₆ O ₂	50,32	9,55	
-NHN=C(CH ₃) ₂	89,0	427–429	54,22	8,50	C ₁₄ H ₂₈ N ₆ O ₂	54,19	8,39	
-NHN=C(CH ₃)C ₂ H ₅	90,0	367–369	55,60	8,94	C ₁₆ H ₃₂ N ₆ O ₂	56,80	8,88	
-NHN=C(С ₆ H ₅) ₂	86,0	395–397	61,50	8,60	C ₂₀ H ₃₄ N ₆ O ₂	61,54	8,72	
-NHN=CHCH ₃	97,0	421–424	51,10	7,80	C ₁₂ H ₂₂ N ₆ O ₂	51,03	7,87	

Синтезированные азоинициаторы с функциональными группами были использованы для получения жидких каучуков с концевыми группами различной природы и реакционной способности и полимеров на их основе.

Методика синтеза азоинициаторов с реакционноспособными функциональными группами описана в работах [2–4], олигомеров — в работах [5–7]. Фотополимеризацию диеновых и винильных мономеров проводили в стеклянных ампулах, которые заполняли мономером, очищенным по стандартным методикам, и раствором инициатора в мономере или сухом растворителе, с последующим удалением кислорода воздуха двукратной дегазацией в вакууме. В качестве источников УФ-излучения использовали ртутные лампы ЛУФ-80-04 и ДРТ-1000. Полученные олигомеры и полимеры выделяли и очищали обычным способом [5, 6].

Одной из экспериментальных трудностей, которые возникают при синтезе карбоцепных олигомеров с реакционноспособными функциональными группами, является уменьшение растворимости инициаторов в углеводородной среде при введении в инициатор полярных функциональных групп. Так, АИГ растворяется в спиртах и не растворяется в бензole (табл. 2). Соответственно, при проведении полимеризации, инициируемой АИГ, ограничена его растворимость в смеси спирта с углеводородным мономером (изопреном, стиролом). Производные АИГ — ацилгидразоны альдегидов и кетонов (АГН) — растворимы и в бензоле и в спиртах, причем растворимость их зависит от природы карбонильного соединения: регулируя растворимость инициаторов в процессе их синтеза выбором карбонильного соединения, можно перейти к олигомеризации в системе без растворителя (табл. 3).

Растворимость АИГ в воде позволяет использовать этот инициатор в полимеризации водорастворимых мономеров. Как видно из табл. 3, АИГ и ацилгидразоны АИГ являются также фотоинициаторами радикальной полимеризации диеновых и винильных мономеров, что позволяет при комнатной температуре в одну стадию получать карбоцепные олигомеры с функциональными группами (опыты 2, 3, 5–7) и высокомолекулярные соединения (опыт 8).

Для определения инициирующей способности АИГ и АГН были изучены кинетические закономерности олигомеризации изопрена в присутствии

Таблица 2

Растворимость азенинициаторов с функциональными группами

Инициатор	Растворимость, моль/л			
	вода	метанол	этанол	бензол
АИГ	0,70	0,025	0,005	-
АГН-АА	-	0,60	0,19	0,03
АГН-АЦ	-	0,90	1,25	0,04
АГН-МЭК	-	1,80	0,35	0,05
АГН-ЦГ	-	2,50	0,60	0,22

Таблица 3

Термо- и фотополимеризация диеновых и винильных мономеров

Опыт, №	Концентрация, моль/л		Условия			Выход, %	\bar{M}_n	Содержание гидразидных или гидразонных групп, %
	моно-мера	инициатора	T, K	время, ч	растворитель			
Изопрен – АИГ								
1	5,00	0,05	368	12	Метанол	3,65	4500	2,76
2	5,00	0,10	298	4	»	11,0	500	29,4
Изопрен – (АГН-ЦГ)								
3	5,00	0,10	298	9	Метанол	20,0	850	32,70
Стирол – АИГ								
4	3,5	0,14	388	2,5	Бутанол	89,0	3700	3,30
5	5,20	0,10	298	2	Метанол	40,0	4700	2,15
Стирол – (АГН-ЦГ)								
6	5,20	0,08	298	2	Метанол	42,0	4300	5,75
7	8,60	0,12	298	2	Без растворителя	18,0	4350	5,72
Акриламид – АИГ								
8	5,20	0,10	298	0,25	Вода	87,0	$7,5 \cdot 10^5$	-

этих инициаторов в температурном интервале 368–393 К. Установлено, что константы скорости распада АГН возрастают в ряду производных кетонов с увеличением электронодонорной способности заместителей в карбонильной компоненте. Это связано с увеличением сопряжения в гидразонном фрагменте молекулы АГН и соответственно стабильности образующихся при распаде радикалов.

Среди известных азенинициаторов наиболее подробно изучен динитрил азо-*bis*-изомасляной кислоты, скорость распада которого слабо зависит от растворителя. Из табл. 4, в которой приведены константы скорости распада АГН-ЦГ в различных растворителях, видно, что при замене полярного метанола ($\epsilon=32,63$) на менее полярную уксусную кислоту ($\epsilon=6,15$) и еще менее полярный бензол ($\epsilon=2,28$) константа скорости распада уменьшается в ~4 раза. По-видимому, этот эффект связан с наличием в азенинициаторе функциональных групп, способных к специфической сольватации растворителем. Увеличение эффективности инициирования в ряду ацилгидразонов кетонов мы связываем с уменьшением доли первичной рекомбинации образующихся при распаде радикалов за счет увеличения их стабильности в ряду производных кетонов.

Повышение растворимости инициаторов снимает ограничения в выборе начальных концентраций инициатора [I_0] и позволяет повысить конвер-

Таблица 4

Кинетические параметры инициирования олигомеризации изопрена

Инициатор	Растворитель	$\lambda \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ($T=368 \text{ К}$)	f	$E_{\text{акт.}}$ кДж/моль
АГН-АЦ	Метанол	0,30	0,44	149,2
АГН-МЭК	»	0,37	0,50	144,6
АГН-ЦГ	»	0,51	0,72	121,2
АГН-ЦГ	Бензол	0,12	0,64	167,2
АГН-ЦГ	Уксусная кислота	0,37	0,77	108,7
АИГ	Метанол	0,47	0,72	127,3

Таблица 5

Зависимость теоретического выхода олигомера от величины параметра

$$\alpha = \frac{2k_p}{k_0^{1/2}} \left(\frac{2f[I_0]}{\lambda} \right)^{1/2} [8]$$

Параметр	Значения параметра				
$\alpha = 3,2 [I]^{1/2}$ (при 368 К для изопрена, инициатор — АИГ)	0,5	0,75	1,0	1,5	2,0
Предельный выход X , % ($X_\infty = 1 - e^{-\alpha}$)	39,5	53,1	63,0	78,0	86,5

сию мономера (табл. 5). При концентрации АИГ 0,1 моль/л значение α близко к единице и предельный выход не более 63 %. Для получения предельных выходов более 80 % необходимо повысить растворимость инициатора до 0,2 моль/л.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fric D. M. // Rubber Chem. and Technol. 1969. V. 42. № 1. P. 71.
2. Гриценко Ф. Р., Грищенко В. К., Спирин Ю. Л., Пинчук А. И. А. с. 389082 СССР // Б. И. 1973. № 29. С. 89.
3. Гриценко Ф. Р., Грищенко В. К., Кочетова Г. И., Спирин Ю. Л. А. с. 536170 СССР // Б. И. 1976. № 43. С. 62.
4. Гриценко Ф. Р., Кочетова Г. И., Кочетов Д. П. А. с. 569561 СССР // Б. И. 1977. № 31. С. 61.
5. Гриценко Ф. Р., Спирин Ю. Л., Грищенко В. К. А. с. 412207 СССР // Б. И. 1974. № 3. С. 99.
6. Гриценко Ф. Р., Кочетов Д. П., Спирин Ю. Л., Кочетова Г. И.; Грищенко В. К. А. с. 532607 СССР // Б. И. 1976. № 39. С. 61.
7. Гриценко Ф. Р., Кочетов Д. П., Кочетова Г. И. А. с. 573489 СССР // Б. И. 1977. № 35. С. 84.
8. Гриценко Ф. Р., Спирин Ю. Л., Грищенко В. К., Кочетова Г. И. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 6. С. 1273.
9. Гриценко Ф. Р., Спирин Ю. Л., Грищенко В. К., Кочетова Г. И. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 21. № 3. С. 569.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
10.01.90