

Полимеры получали двухстадийным методом поликонденсации [1]. Характеристические вязкости полученных на первой стадии полиамидокислот определяли в 1%-ном растворе в диметилформамиде при 20°.

Выводы

Синтезирован ряд полиаримидов различного строения, содержащих в основной цепи группировки с оксидными и сульфидными звеньями.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
2 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адрова, М. М. Котон, Е. М. Москвина, Докл. АН СССР, 165, 1069, 1965.
2. Н. А. Адрова, М. М. Котон, Л. П. Иванова, Высокомолек. соед., Б9, 22, 1967.
3. А. П. Рудаков, Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 172, 899, 1967.
4. М. М. Котон, Ф. С. Флоринский, Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Авт. свид. 192 400; Бюлл. изобретений, 1967, № 5.
5. М. М. Котон, Н. А. Адрова, А. М. Дубнова, М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Авт. свид. 188 005; Бюлл. изобретений, 1966, № 21.
6. A. Argoria, R. Passerini, Chem. Abstrs., 54, 353, 1960.
7. R. Leuchart, J. prakt. Chem., 41, 179, 1890.
8. Синтезы органических препаратов, т. 4, Изд-во иностр. лит., 1953, стр. 150.

УДК 678.742:678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

*З. И. Ашурлы, В. Г. Бабаян, М. А. Багиров,
Е. Я. Волченков*

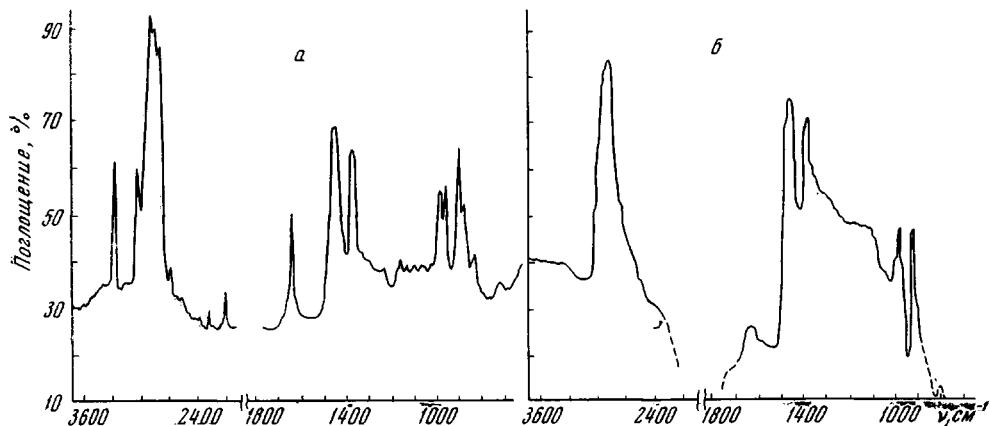
Среди многих форм электрических разрядов, используемых в газовой электрохимии, особое место занимает разряд в газовой полости, ограниченной диэлектрическими барьерами (например, разряд в озонаторе).

Как известно, разряд в озонаторе при атмосферном давлении представляет собой совокупность микроскопических искровых разрядов, пронизывающих разрядный промежуток [1]. Структура и энергетические параметры такого разряда благоприятствуют протеканию реакций полимеризации углеводородов [1—2].

Нами осуществлялась полимеризация пропилена в стеклянном реакторе типа озонатора Сименса. В результате действия электрического разряда при напряжении промышленной частоты на пропилен образовывались твердые, жидкие и газообразные продукты. Получаемые в процессе реакции на стенках реактора полимерные пленки микронной толщины, стойкие к активным химическим реагентам и высокой температуре, представляют, несомненно, практический интерес.

В качестве исходного мономера использовали чистый пропилен (99,9%). Подробное описание установки и методика работы приводится в [3]. Структуру полученных продуктов исследовали методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры регистрировали на спектрометре ИКС-14 по двухлучевой схеме в области 4000—600 см^{-1} на призмах NaCl и LiF. Для получения спектров жидких продуктов полимеризации пропилена (ЖП) использовали кювету с зазором одной и той же толщины — 0,008 мм. Образцы твердых продуктов полимеризации (ТП) готовили в виде мозаики в вазелиновом масле, использованном для уменьшения светорассеяния.

На рисунке, а приведен ИК-спектр жидкого продуктов полимеризации. В целом спектр ЖП характерен для сложных смесей углеводородов. Относительно высокая интенсивность полосы 1376 cm^{-1} (δ_a — колебание $-\text{CH}_3$ -группы) по сравнению с полосой 1460 cm^{-1} (δ — колебание $-\text{CH}_2$ -группы) указывает на высокое содержание метильных групп в ЖП как боковых, так и концевых (на наличие двух типов метильных групп указывает слабое расщепление полосы 1376 cm^{-1}). Полоса 1166 cm^{-1} также



ИК-спектр жидкого (а) и твердого (б) продуктов полимеризации пропилена в электрическом разряде

принадлежит $-\text{CH}_3$ -группе. Одновременно отсутствие полосы 720 cm^{-1} свидетельствует о том, что молекулы ЖП не имеют линейных участков $-(\text{CH}_2)_n-$ [4].

Аномальное возрастание фона в области $1400-800 \text{ cm}^{-1}$, по-видимому, указывает на сильную разветвленность и рандомичность структуры углеводородного скелета молекул ЖП. Это замечание относится и к твердым продуктам. Часть фона $1400-1340 \text{ cm}^{-1}$ связана с деформационными колебаниями С—Н-связи у третичных углеродных атомов, характерных для разветвления $\text{C}-\text{CH}-\text{C}$, а остальная часть $1170-800 \text{ cm}^{-1}$ — со скелетны-
ми колебаниями этой же группы.

Четыре интенсивные полосы в области $1000-850 \text{ cm}^{-1}$ в основном принадлежат деформационным колебаниям $\text{H}-\text{C}=\text{C}$ -групп. В эту область попадают также деформационные колебания С—Н-групп ряда других углеводородных структур, но последние характеризуются слабой интенсивностью [4, 5]. Согласно [4], отнесение этих полос следующее. 910 и 993 cm^{-1} — $\text{HRC}=\text{CH}_2$; 967 cm^{-1} — $\text{HRC}=\text{CR}'\text{H}$ -транс (1,3); 890 cm^{-1} — $\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$.

Наличие концевых или боковых двойных связей в большой концентрации независимо подтверждается наличием в спектре ЖП сильно интенсивной полосы 1642 cm^{-1} , принадлежащей валентному $\text{C}=\text{C}$ -колебанию в группе $-\text{C}=\text{CH}_2$ и полосы 3072 cm^{-1} (валентное С—Н-колебание). Интенсивность полосы, принадлежащей валентным $\text{C}=\text{C}$ -колебаниям в группе транс-(1,3), согласно литературным данным, значительно слабее и несколько смещена. Полосу 1958 cm^{-1} (вместе со слабой полосой 1065 cm^{-1}) можно отнести к алленовым структурам ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$).

Интенсивная и узкая полоса 3312 cm^{-1} относится к валентным колебаниям С—Н-связи при тройной $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи, что независимо подтверждается наличием полосы 2110 cm^{-1} (валентное $\text{C}\equiv\text{C}$ -колебание).

Отсутствие полосы 2200 см^{-1} указывает на наличие в продукте только концевых $\text{C}\equiv\text{C}$ -связей. Полосы, характерные для ароматических соединений, в спектре отсутствуют. Циклические углеводороды не обладают достаточно характерными частотами, и идентификация их была в нашем случае затруднительной.

В спектре ТП (рисунок, б) на фоне, обусловленном рассеянием образца, который не удалось полностью устраниТЬ, наблюдались лишь основные полосы, характерные для углеводородов. По сравнению со спектром ЖП наблюдалось сильное обеднение спектра. Значительно уменьшилась интенсивность полос концевых двойных связей ($910, 890, 1640 \text{ см}^{-1}$), и исчезли полосы тройных $\text{C}\equiv\text{C}$ -связей (2110 и 3310 см^{-1}).

На основании полученных данных можно сделать предположение о различии механизмов образования жидкого и твердого продуктов полимеризации пропилена в электрическом разряде. Образование ЖП, по-видимому, происходит через отщепление водорода и последующую агрегацию молекул мономера с сохранением концевых двойных связей, в то время как образование ТП в основном через радикальную полимеризацию. Это предположение согласуется с кинетическими данными по образованию ЖП и ТП, полученными в [3]. Наряду с последним процессом протекает сшивание и науглероживание полимеризата под действием электрического разряда. Как для ЖП, так и для ТП характерна сильная рандомичность структуры, являющаяся следствием неселективности химического действия разряда.

Выводы

Установлено, что при воздействии электрического разряда на пропилен образуется полимеризат, состоящий из жидкой и твердой фаз, спектры которых характерны для сложной смеси углеводородов.

Предполагается, что образование жидкой фазы происходит через отщепление водорода и последующую агрегацию молекул мономера (с сохранением концевых двойных связей), а образование твердой фазы — в основном через радикальную полимеризацию (с раскрытием двойных и тройных связей).

Институт физики АН
АзербССР

Поступила в редакцию
3 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н. Еремин, Элементы газовой электрохимии, Изд-во Моск. гос. ун-та, 1962.
2. М. А. Багиров, В. М. Шлимак, Докл. АН АзербССР, 18, 15, 1962.
3. З. И. Ашурлы, В. Г. Бабаян, М. А. Багиров, Ч. А. Фатализаде, Докл. АН АзербССР, 22, 29, 1966.
4. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
5. Применение спектроскопии в химии (под ред. В. Веста), Изд-во иностр. лит., 1959.

УДК 678.744:66.095.2.6

ИЗУЧЕНИЕ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ВИНИЛЕНКАРБОНАТА

Т. Ф. Баскова, О. М. Климова

Виниленкарбонат (ВК) — сложный эфир угольной кислоты и гипотетического спирта виниленгликоля (ВГ) — способен полимеризоваться и со-полимеризоваться с виниловыми мономерами [1]. Особенностью ВК является его способность гидролизоваться с образованием ВГ, который либо изомеризуется в гликолевый альдегид, либо образует с O_2 окислительно-восстановительную систему. Такая образующаяся система способна ини-