

Выходы

1. Показано, что прививка винильных мономеров существенно изменяет макроструктуру исходных гетероцепочных полимеров, приводя к поверхностному или объемному характеру расположения привитых полимеров.

2. Сделано предположение, что характер структуры пемосора обусловлен надмолекулярной структурой исходного полимера и природой прививаемых винильных мономеров.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, Ю. В. Егорова, Высокомолек. соед., 6, 571, 1964.
2. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, Ю. В. Егорова, Пласт. массы, 1966, № 2, 1.
3. Х. У. Усманов, Р. С. Тиллаев, У. Н. Мусаев, Высокомолек. соед., 7, 1310, 1965.
4. Г. Л. Берестнева, Диссертация, 1962.

УДК 678.743:678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИДИХЛОРПРОПЕНА

*Н. В. Климентова, А. С. Шашков, Г. Л. Берестнева,
В. В. Коршак, А. П. Супрун*

Изучение полимеризации 3,3-дихлорпропена-1 (ДХП) показало, что он полимеризуется по радикальному механизму с выходом 80% [1]. Ранее на политрихлорпропене и полидихлорфторпропене было установлено, что в процессе их полимеризации происходит перегруппировка радикалов с 1,2-миграцией хлора [2]. Можно было предположить, что и при полимеризации 3,3-дихлорпропена происходит аналогичная изомеризация. В этом случае образующиеся макромолекулы могут содержать два типа звеньев — $\text{CH}_2 - \text{CH}$ (за счет раскрытия двойной связи) и перегруппированные



звенья $-\text{CH}_2 - \text{CHCl} - \text{CHCl}-$ (1,3-присоединение). При полимеризации 3,3-дихлорпропена образуется полимер, небольшая часть которого (2—5%) растворима в большинстве органических растворителей и по данным рентгенографии является аморфной (ПДХП-І), основная же часть полимера (95—98%) с близкой характеристической вязкостью, но более высокоплавкая и кристаллическая (ПДХП-ІІ) растворима только в тетрагидрофуране и циклогексаноне.

С целью изучения конфигурационного строения макромолекул и надмолекулярной структуры образующихся полимеров были сняты спектры ЯМР и проведены электронно-микроскопические исследования.

Образцы полидихлорпропена ПДХП-І и ПДХП-ІІ подвергали длительному отжигу при температурах, превышающих температуру стеклования, и исследовали характер возникающих надмолекулярных структур и склонность к кристаллизации, критерием которой являлось появление дебаевских колец на рентгенограммах и возрастание плотности образцов с температурой отжига.

Электронно-микроскопическое исследование проводили на УЭМВ-100 при прямом электронно-микроскопическом увеличении 22 000, образцы контрастировали сплавом Au + Pd 60 : 40. Образцы для исследования получали испарением растворителей из 0,05—0,01% растворов полимеров полидихлорпропена в тетрагидрофуране и бензоле, наносимых на кварцевую подложку. Для исследования характера структур, возникающих при прогреве выше температуры стеклования из 1%-ных растворов приго-

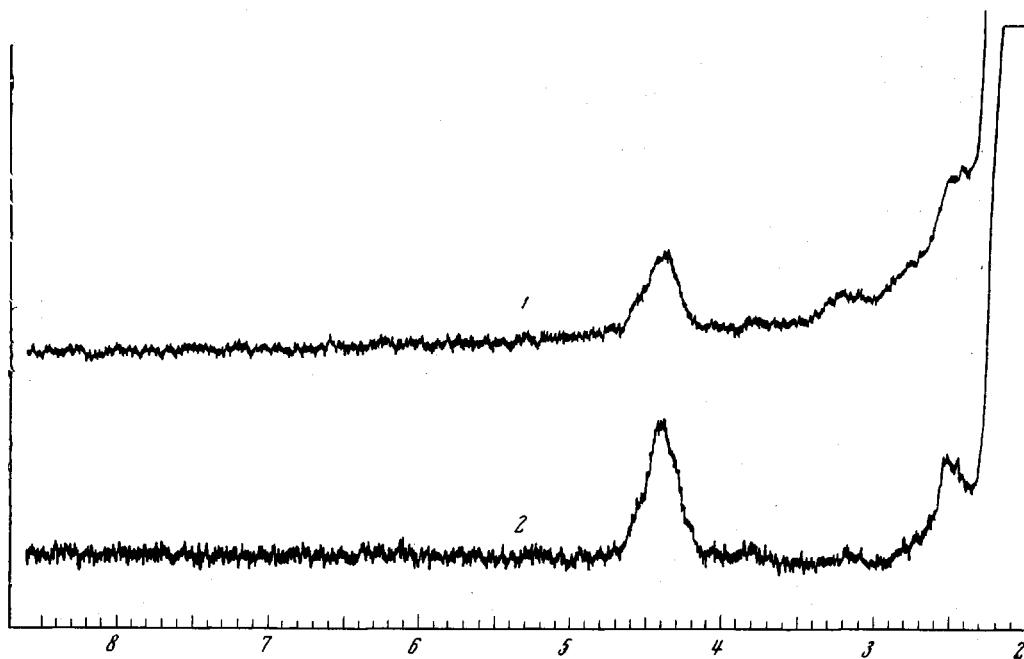


Рис. 1. Спектры ЯМР ПДХП-І (1) и ПДХП-ІІ (2) (сдвиги даны в м.д. от тетраметилсилина)

тovляли тонкие пленки полимера толщиной 200—300 Å, которые помещали непосредственно на опорные сетки и подвергали отжигу в интервале температур 60—150°.

Критерием кристаллизации объектов в результате отжига при температурах выше температуры стеклования служило увеличение плотности образцов, определяемое в колонке градиента плотности при температуре $25 \pm 0,02^\circ$ с точностью до $0,0005 \text{ г}/\text{см}^3$ и наличие дебаевских колец на рентгенограммах.

Спектры ЯМР снимали в растворе полимеров в циклогексаноне на приборе GNM-C-60 при температуре 80° и частоте 60 МГц .

На рис. 1 приведены спектры ЯМР двух полимеров 3,3-дихлорпропена. Перегруппировка в полимере может быть обнаружена по появлению резонансных пиков от $-\text{CHCl}$ -групп, неперегруппированные звенья в полимере можно было бы обнаружить по пику от $-\text{CH}_2$ -группы. Как следует из рис. 1,

спектры ПДХП-І и ПДХП-ІІ идентичны и показывают 2 пика в области 4,4—4,5 и 2,5—2,6 м.д. от тетраметилсилина. Первый пик идентифицируется как принадлежащий CHCl -группам, второй $-\text{CH}_2$ -группам; полученные данные находятся в хорошем соответствии с данными работ [2—4]. На спектрах отсутствуют сигналы от групп $-\text{CHCl}_2$, которые должны были бы появиться при наличии неперегруппированных звеньев полимера в области 5,7—6,0 м.д.

Таким образом, приведенные данные позволяют считать, что полимеризация 3,3-дихлорпропена сопровождается перегруппировкой, приводящей к возникновению линейной цепи $-\text{CH}_2 - \text{CHCl} - \text{CHCl}$. Как показали электронно-микроскопические исследования, ПДХП-І, образующийся при полимеризации в незначительном количестве, оставался аморфным и имел (рис. 2, а) глобулярную структуру даже при прогреве выше температуры стеклования; плотность полимера остается постоянной ($1,4870 \text{ г}/\text{см}^3$) вплоть до начала его химического разложения. ПДХП-ІІ, составляющий основную массу полимера, получаемого при полимеризации, интенсивно кристаллизуется при отжиге, что подтверждается рентгенографическими данными (рис. 2, б) и результатами по измерению плотности:

Температура отжига, °С	исходный полимер	120	130	150
Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	1,494	1,498	1,5075	1,5245

Рассмотрение электронно-микроскопических фотографий образцов ПДХП-II, подвергнутых отжигу, позволяет проследить возрастание упорядоченности в его структуре: отдельные гибкие фибриллы (рис. 3, а), образующиеся при комнатной температуре, после отжига выше температуры стеклования образуют сростки (рис. 3, б) и сферолиты (рис. 3, в).

Таким образом, сопоставляя полученные данные, можно считать, что полимеризация 3,3-дихлорпропена в основном приводит к получению регулярного полимера линейного строения.

ПДХП-I, по-видимому, представляет собой нерегулярно построенный продукт полимеризации, возможно, сополимер, содержащий в основном звенья $\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CHCl}$ и незначительное до (5%) количество звеньев $\text{CH}_2-\text{CH}-$, определение которых лежит за пределами чувстви-



тельности использованных нами приборов.

Выводы

Показано, что радикальная полимеризация 3,3-дихлорпропена-I идет с изомеризацией, при этом в основном образуется линейный полимер 1,3-присоединения.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22 IV 1967

ЛИТЕРАТУРА

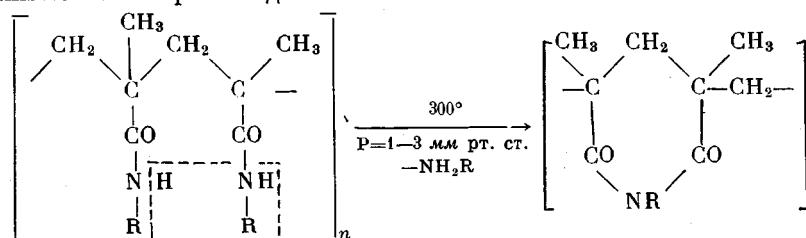
1. Н. В. Климентова, В. В. Коршак, А. П. Супрун, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 12675.
2. А. П. Супрун, А. С. Шашков, Т. А. Соболева, Г. К. Семин, Т. Т. Васильева, Г. П. Лопатина, Т. А. Бабушкина, Р. Х. Фрейдлина, Докл. АН СССР, 173, 1356, 1967.
3. J. L. Mc Clanahan, S. A. Previtera, J. Polymer Sci., A3, 3919, 1965.
4. R. C. Ferguson, J. Polymer Sci., A2, 5735, 1964.

УДК 678.744:678.01:53

ОРИЕНТИРОВАННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ДЕЗАМИНИРОВАННОГО ПОЛИМЕТАКРИЛАМИДА

*Б. М. Гинзбург, Г. Д. Рудковская, Т. А. Соколова,
С. Я. Френкель*

Недавно было показано [1], что при частичном термическом дезаминировании полиметакриламидов



где $R = H, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$ и C_6H_5 , получаются полимеры с шестичленными циклами в цепи. Явления, сопровождающие реакции, по-видимому, также представляют интерес.