

Таблица 2

Свойства синтезированных дигидразидов дикарбоновых кислот

Дикарбоновая кислота	Растворитель для перекристаллизации	Т. пл., °C	Т. пл., °C по литературным данным
Изофталевая 4,4'-Дифенилкарбоновая 4,4'-Дифенилоксиксиддикарбоновая	80%-ный спирт ДМФА Вода	224—226 > 350 229—231	220 [7] — 230—231 [8]

Свойства синтезированных дигидразидов приведены в табл. 2. Полиамидоимиды получали по методу, описанному ранее для синтеза полиимида [9]. Термическую дегидроциклизацию проводили термической обработкой пленок при постепенном подъеме температуры до 280° в вакууме.

Выводы

Взаимодействием диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот с дигидразидами ароматических дикарбоновых кислот синтезирован ряд новых термостойких полиамидиомидов.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
3 VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. U. Teripobu, J. Polymer Sci., B3, 679, 1965.
2. D. F. Longrini, W. L. Walton, R. B. Hugness, J. Polymer Sci., 4, A-1, 440, 1966.
3. J. Mai, K. Uno, I. Iwakura, Makromolek. Chem., 94, 114, 1966.
4. Chem. Week, 97, 37, 1965.
5. G. M. Bower, L. W. Frost, J. Polymer Sci., A1, 1395, 1963.
6. А. П. Рудаков, Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 172, 899, 1967.
7. Th. Gurtius, Prakt. Chem., [2], 54, 74, 1896.
8. Е. С. Кронгауз, В. В. Коршак, А. Л. Рusanov, Б. В. Локшин, Высокомолек. соед., A9, 87, 1967.
9. Н. А. Адррова, М. М. Котон, Е. М. Москвина, Докл. АН СССР, 165, 1069, 1965.

УДК 66.095.26:678.(742+744)-13

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
С ЦИКЛОДОДЕКАТРИЕНОМ

А. Вдовин, П. Шевчик

Несмотря на то, что *цис*-, *транс*-, *транс*-циклогодекатриен-1,5,9 можно отнести к разряду новых химических соединений, он уже нашел достаточно широкое применение в химии высокомолекулярных соединений в качестве пластификатора, антиокислителя мономера при сополимеризации с винильными производными (1—3).

Значительный теоретический и практический интерес может представлять исследование сополимеризации 1,5,9-циклогодекатриена (ЦДТ) с метилметакрилатом (ММА). Сополимеризацию этих двух мономеров проводили по свободнорадикальному механизму в присутствии 0,5 мол.% (в расчете на мономеры) перекиси бензоила при 80°.

При изучении химических свойств ЦДТ было установлено, что наибольшую химическую активность проявляет одна из двух *транс*-двойных

связей [4—6]. Этот факт нашел подтверждение и при сополимеризации MMA и ЦДТ, что отчетливо видно при сравнении ИК-спектров мономеров и сополимера (рис. 1, 2). Характерная полоса поглощения для одной из двух *транс*-двойных связей (705 см^{-1} [7, 8]) в спектре сополимера отсутствует.

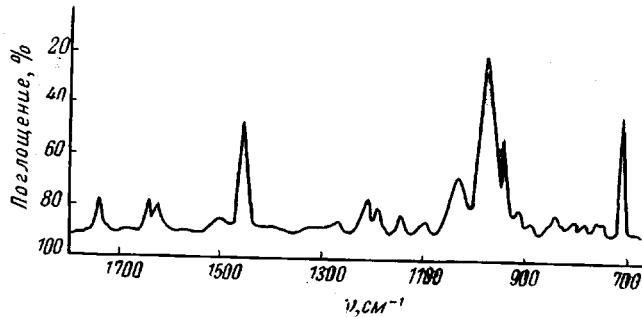


Рис. 1. ИК-спектр *цис*-*транс*-*транс*-циклогексадекатриена-1,5,9

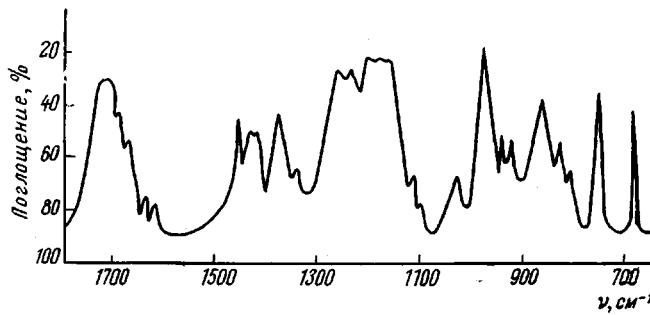


Рис. 2. ИК-спектр сополимера MMA с ЦДТ

ствует, а остальные характерные полосы (968 и 1655 — 1665 см^{-1}) для *цис*- и *транс*-двойных связей остались без изменений. Из этого можно сделать вывод, что в реакции сополимеризации принимает участие только одна из трех двойных связей и в результате образуется сополимер линейного строения.

Синтезированный ЦДТ имел следующие показатели: $n_D^{20} 1,5067$, $d_4^{20} 0,8906$, т. кип. $100^\circ/11 \text{ мм}$, чистота 99,5%.

Технический MMA после очистки имел следующие показатели: $n_D^{20} 1,4148$, $d_4^{20} 0,936$ — $0,937$, т. кип. $61^\circ/100 \text{ мм}$, чистота 99,7%.

Перекись бензоила очищали переосаждением из хлороформа метанолом [9].

Таблица 1

Характеристика сополимеров MMA (M_1) — ЦДТ (M_2)

Состав смеси мономеров, мол. %		Продолжительность сополимеризации, мин.	Степень превращения, %	Состав сополимера, мол. %		Доля различного типа связей, мол. %		
M_1	M_2			m_1	m_2	$f_{M_1-M_1}$	$f_{M_1-M_2}$	$f_{M_2-M_1}$
80	20	30	9	95,0	5,0	90,5	9,5	0,00
70	30	30	9,4	92,3	7,7			
60	40	30	8,5	88,1	11,9			
50	50	35	10	82,4	17,6	69,0	28,5	2,5
40	60	35	8,7	75,0	25,0			
30	70	45	9,1	65,5	34,5			
20	80	45	8,3	55,0	45,0	30,9	50	19,5
10	90	55	9,6	41,0	59,0			

Кинетику сополимеризации MMA с ЦДТ изучали на приборе, состоявшем из реакционной колбы, обратного холодильника, термометра, капилляра для подачи азота. Полимеризацию проводили в растворе в бензоле при слабом токе азота через капилляр с целью перемешивания реакционной массы.

Реакционную колбу помещали в термостат, где поддерживали температуру с точностью $\pm 0,05^\circ$. Перед загрузкой мономеров в колбу вводили бензол (10 вес. ч.), прибор продували азотом и дважды вакуумировали (остаточное давление 100 м μ) и заполняли азотом. После достижения требуемой температуры в колбу вводили раствор инициатора в смеси мономеров (8 вес. ч.) и этот момент считали началом полимеризации.

Для количественного определения непрореагировавших мономеров был применен метод газожидкостной хроматографии. Как известно, метод газожидкостной хроматографии не может быть непосредственно применен для идентификации нелетучих высокомолекулярных соединений, однако может быть с успехом применен для определения непрореагировавших мономеров [10, 11]. Стандартным веществом, часто прибавляемым с целью облегчения расчетов к реакционной смеси, подаваемой на анализ, являлся бензол, количество которого во время реакции не изменялось. Полимер задерживался в специальной колонке, установленной перед хроматографом.

Для определения относительных активностей мономеров пользовались данными анализов, полученных при небольших степенях превращения (не превышающих 10%). Составы исходных смесей и полученных сополимеров представлены в табл. 1.

Константы сополимеризации r_1 и r_2 были определены по методу Файнеманна — Росса [12] с математической обработкой по методу наименьших квадратов. Значения величин r_1 и r_2 приведены в табл. 2.

На основании значений r_1 и r_2 , полученных для системы MMA — ЦДТ, нами были определены величины Q_2 и e_2 для ЦДТ (см. табл. 2) по полукачественной схеме Алфрея и Прайса [13], а величины Q_1 и e_1 взяты согласно Прайсу [14].

Из значений величин r_1 и r_2 (см. табл. 2) видно, что радикал, оканчивающийся звеном MMA, с большей скоростью (в 4,8 раза) реагирует со своим мономером, чем с мономером ЦДТ, а радикал, оканчивающийся ЦДТ, с большей скоростью (в 5 раз) реагирует с мономером MMA, чем со своим мономером.

Значение величин констант r_1 и r_2 дает возможность предположительно определить не только состав (рис. 3), но и структуру сополимера. Если мы имеем два мономера, то полимерная цепь строится из следующих связей: $-M_1-M_2-$; $-M_1-M_2-$; $-M_2-M_1-$ и $-M_2-M_2-$. Общее содержание

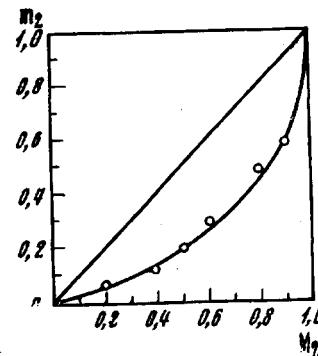


Рис. 3. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров MMA — ЦДТ (80° , концентрация перекиси бензоила — 0,5 мол. %)

Таблица 2

Константы сополимеризации и факторы активности мономеров

Системы MMA (M ₁) — ЦДТ (M ₂)					
r ₁	r ₂	Q ₁	e ₁	Q ₂	e ₂
4,84	0,2	0,74	0,4	0,15	0,22

жание таких связей в макромолекулах (или вероятность каждой связи в макромолекуле) определяется удельным весом соответствующей элементарной реакции в общей скорости процесса роста цепи. Нами была определена вероятность (f) каждой связи при сополимеризации MMA (M₁) с

ЦДТ (M_2) при различных исходных соотношениях по уравнениям, выведенным Уоллом [15] и независимо от него Медведевым и Абкиным [16]. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Выводы

Проведена сополимеризация метилметакрилата с циклододекатриеном-1,5,9 и установлено, что продукт реакции является сополимером. Определены значения относительных активностей мономеров, Q и e для циклододекатриена-1,5,9 и рассчитана вероятность (f) каждой связи при различных исходных соотношениях мономеров.

Польша, Химические заводы Освенцима,
Научно-исследовательский институт

Поступила в редакцию
3 VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 3005805, 1959; Chem. Abstrs., 56, 2544, 1962.
2. Пат. США 3007974, 1959; Chem. Abstrs., 56, 5853, 1962.
3. Пат. ФРГ 1201328, 1965; Chem. Abstrs., 63, 18298, 1965.
4. M. Ohon, Tetrahedron Letters, 1964, 2259.
5. Франц, пат. 1356807, 1964; Chem. Abstrs., 61, 592, 1964.
6. M. Ohon, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 1390, 1963.
7. H. Breil, G. Wilke, Makromolek. Chem., 69, 18, 1963.
8. H. Takahashi, J. Organ. Chem., 28, 1409, 1963.
9. F. Grabak, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 25, 829, 1960.
10. P. Shapras, G. C. Claverg, Analyt. Chem., 36, 2262, 1964.
11. H. J. Harwood, Preprints of papers Division of Polymer Chemistry, Amer. Chem. Soc., 4, 133, 1963.
12. M. Fine, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
13. T. Alfrey, C. C. Price, J. Polymer Sci., 2, 101, 1947.
14. C. C. Price, J. Polymer Sci., 3, 772, 1948.
15. F. T. Wall, J. Amer. Chem. Soc., 66, 2050, 1944.
16. Л. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1269, 1947.

УДК 678.01:53:678.55-13

ИЗУЧЕНИЕ НАБУХАНИЯ СОПОЛИМЕРОВ ТЕТРАГИДРОФУРАНА С 3-ЭТИЛ-3-ХЛОРМЕТИЛОКСАЦИКЛОБУТАНОМ

Ю. А. Горин, Э. И. Редина, Л. Я. Рапопорт

Каучукоподобные сополимеры тетрагидрофурана с оксетанами — сравнительно новый класс высокомолекулярных соединений, вулканизаты которых отличаются хорошей эластичностью и высокими физико-механическими показателями [1].

Введение в основную полимерную цепь «шарнирных» атомов кислорода должно создавать условия для более свободного вращения по связи кислород — углерод и в то же время наличие в цепи «внутренних» диполей может привести к усилению межмолекулярных взаимодействий [2]. В результате подвижность цепей определяется сложным суммарным эффектом двух противоположных факторов. С этой точки зрения представлялось интересным изучение межмолекулярных взаимодействий в сополимерах тетрагидрофурана (ТГФ) с 3-этил-3-хлорметилоксациклообутаном (ЭХМО). Одним из методов оценки этого взаимодействия является изучение набухания слабо спищих полимеров в растворителях [3].