

Выводы

1. Найдено, что теплостойкость и термостойкость ряда эпоксидных полимеров возрастают при увеличении содержания бензольных колец или углерода в элементарном звене макромолекул.
2. Обнаружено наличие симметрии в изменении теплостойкости и термостойкости исследованных полимеров, соответственно с изменением их состава и строения.
3. По предложенным формулам вычислена термостойкость полифенилена и показано, что она согласуется с экспериментальными данными.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, изд-во «Наука», 1969.
2. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, Успехи химии, 33, 1409, 1964.
3. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Докл. АН СССР, 97, 261, 1954.
4. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Докл. АН СССР, 121, 460, 1958.
5. R. Hill, E. E. Walker, J. Polymer Sci., 3, 609, 1948.
6. G. Chaptetier, R. Aelion, Bull. Soc. chim. France, 1948, 683.
7. I. Gezey, Faserforsch. und Textiltechn., 16, 428, 1965.
8. И. Гедци, Высокомолек. соед., Б9, 81, 1967.
9. О. Я. Федотова, М. А. Аскаров, Л. Н. Седов, Химия и химич. технология, 1958, № 4, 106.
10. H. Mank, Industr. and Engng Chem., 34, 449, 1343, 1942.
11. C. W. Bunn, J. Polymer Sci., 16, 323, 1955.
12. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., 1, 1473, 1959.
13. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Гетероцепные полизифиры, Изд-во АН СССР, 1958, стр. 228.
14. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Полиарилаты, изд-во «Наука», 1964.
15. А. А. Аскадский, Высокомолек. соед., А9, 418, 1967.
16. В. В. Коршак, Л. К. Соловьева, И. В. Каменский, Высокомолек. соед., А12, 150, 1970.
17. Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, Е. Б. Миловская, Г. П. Белоновская, Докл. АН СССР, 120, 783, 1958.
18. P. Kovacis, R. M. Lange, J. Organ. Chem., 28, 968, 1963.
19. C. S. Marvel, G. E. Hartzell, J. Amer. Chem. Soc., 81, 448, 1959.

УДК 541.64:542.952/954

ПОЛИМЕРЫ ЭФИРОВ СОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ

*P. M. Минкова, Г. М. Лучина, С. А. Плоткина,
И. А. Арбузова*

Ранее нами была изучена полимеризация и некоторые свойства полимеров эфиров муконовой кислоты [1].

В данной работе изложены результаты изучения синтеза полимеров эфиров сорбиновой кислоты.

В литературе описаны полимеры 1,4-транс-конфигурации регулярной структуры, полученные полимеризацией эфиров сорбиновой кислоты в присутствии катализаторов анионного типа [2]. Полимеры эфиров сорбиновой кислоты, полученные по радикальному механизму, изучены сравнительно мало. Имеются указания об образовании димеров метилового эфира сорбиновой кислоты при нагревании мономерного эфира от 190 до 230° [3, 4]. Известно, что оксиэтиловый эфир сорбиновой кислоты образует

Полимеризация эфиров сорбиновой кислоты

Мономер	Количество инициатора, %				Продолжительность полимеризации (часы) при температуре, °С	Конверсия, %	[η], г/дл (в ацетоне, 20°)	
	ПБ	ПТБ	ЦПК	Бензоин, УФ		30	80	130
МЭСК	0,2	0,2	—	—	—	24	48	36
—	—	—	1	—	100	—	—	0,15
ЭЭСК	0,2	0,2	—	—	—	24	48	20
ИПЭСК	0,2	0,2	—	—	—	24	48	0,19
ОЭЭСК	0,5	—	—	—	—	48	—	0,17
—	—	—	0,3	—	180	—	—	0,12
—	—	—	—	—	—	—	26	0,24
—	—	—	—	—	—	—	33	0,46
—	—	—	—	—	—	—	56	1,05*

* Вязкость определяли в метаноле.

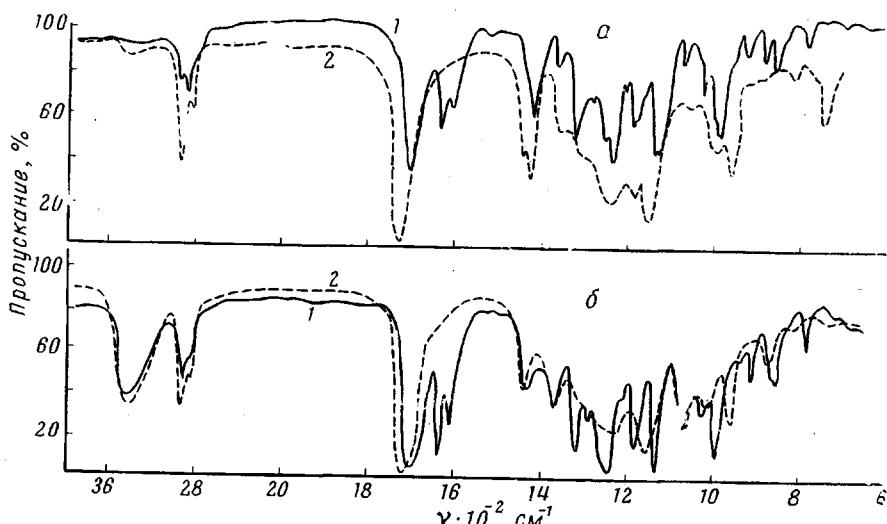
полимер в виде эластичной пленки [5]. Фудзио и сотр. [6] показали, что эфиры сорбиновой кислоты имеют малую скорость гомополимеризации с радикальными инициаторами и дают низкомолекулярные полимеры.

Нами получены полимеры метилового (МЭСК), этилового (ЭЭСК), изопропилового (ИПЭСК) и оксиэтилового (ОЭЭСК) эфиров сорбиновой кислоты. Полимеризацию проводили в блоке с использованием в качестве инициаторов перекисей бензоила (ПБ), третичного бутила (ПТБ), дициклогексилового эфира пероксидикарбоновой кислоты (ЦПК) и смеси двух инициаторов. В таблице представлены некоторые данные получения полимеров и их свойства.

Полученные полимеры МЭСК, ЭЭСК и ИПЭСК — бесцветные, порошкообразные вещества, растворимые в хлороформе, ацетоне, диметилформамиде. Полимер ОЭЭСК — каучукоподобный; он образует эластичную пленку и набухает в воде, при этом равновесное набухание в воде составляет 16 %. Рентгенограмма неориентированной пленки полимера показала аморфную структуру.

Строение полученных полимеров было установлено методом ИК-спектроскопии.

На рисунке представлены ИК-спектры мономеров и полимеров МЭСК и ОЭЭСК. Спектры снимали на ИК-спектрофотометре «Ниппон-Бунко», модель DS-301, с призмой из хлористого натрия в интервале 4000—660 см⁻¹.



ИК-спектры мономера (1) и полимера (2) МЭСК (а) и ОЭЭСК (б)

Сопоставление ИК-спектров показывает, что полимеризация осуществляется в положение 1,4-*транс*, что подтверждается исчезновением полос поглощения в области 1630 и 1610 см^{-1} , характерных для сопряженной двойной связи, и появлением полосы поглощения в области 967 см^{-1} .

Полоса поглощения 3400 см^{-1} указывает на присутствие группы OH в мономере и полимере ОЭЭСК.

Данные ИК-спектроскопии показывают, что полимеризация эфиров сорбиновой кислоты под влиянием радикальных инициаторов протекает аналогично полимеризации в присутствии бутиллития, а именно, в положение 1,4- с *транс*-конфигурацией относительно двойной связи [7].

Экспериментальная часть

Исходные продукты. Синтез эфиров осуществляли взаимодействием соответствующих спиртов с сорбиновой кислотой по общей методике синтеза сложных эфиров [3, 5, 8]. Выход очищенных эфиров составлял 50–70% от теоретич. Для полимеризации применяли эфиры со следующими константами: МЭСК — т. кип. 70°/10 мм , n_D^{20} 1,4982; ЭЭСК — т. кип. 71°/5 мм , n_D^{20} 1,4951; ИПЭСК — т. кип. 85,5°/12 мм , n_D^{20} 1,4841; ОЭЭСК — т. кип. 77–78° /2·10⁻² мм , n_D^{20} 1,5251.

Полимеризацию эфира в сорбиновой кислоте проводили в блоке в запаянных ампулах, в атмосфере аргона при 30, 80 и 130° в присутствии инициаторов ПБ, ПТБ, бензоина и ЦПК.

Полимеры очищали переосаждением из раствора в ацетоне в метиловый спирт или петролейный эфир и определяли характеристическую вязкость в вискозиметре Остwald'a.

В заключение приносим благодарность Е. Ф. Федоровой за снятие ИК-спектров.

Выводы

Полимеризацией в присутствии инициаторов радикального типа получены полимеры метилового, этилового, изопропилового и оксиэтилового эфиров сорбиновой кислоты. Методом ИК-спектроскопии показано, что все полимеры имеют 1,4-*транс*-структуру.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
14 I 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Арбузова, Р. М. Минкова, С. А. Плоткина, Е. Ф. Федорова, Высокомолек. соед., **59**, 638, 1967.
2. G. Natta, M. Donati, Австр. пат. 233248, 1964; РЖХим, 1965, № 8.
3. D. H. Wheeler, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 3467, 1948.
4. P. Sigwalt, Bull. Soc. Chim. France, 1959, 64.
5. Герм. пат. 389086, 1924; Chem. Zbl., 1, 1717, 1924.
6. R. Fujio, H. Sato, T. Tsuruto, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., **69**, 2315, 1966.
7. G. Natta, M. Faginna, Chimica e industria, **42**, 1361, 1960.
8. Франц. пат. 1332149, 1963, Chem. Abstrs, **60**, 413, 1964.

УДК 541.64:539.124

ПРИМЕНЕНИЕ МЕДЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СТУДНЕЙ

*C. П. Папков, Ю. Ф. Щетнев, М. М. Иовлева,
С. И. Бандурян*

В ранее опубликованной работе [1] были приведены сведения об электронно-микроскопической картине студня диацетата целлюлозы (ДАЦ) в бензиловом спирте (БС). Этот студень при электронно-микроскопическом просмотре на УЭМВ-100Б как во «влажном», так и в сухом состоянии