

Выводы

Взаимодействием дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот, содержащих в молекуле имидные циклы, с дигидразидами ароматических дикарбоновых кислот синтезированы полиоксацизолимины, устойчивые при нагревании на воздухе до 360—380°.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
11 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Kurosaki, P. R. Young, J. Polymer Sci., C23, 57, 1968.
2. L. Frost, G. Bower, J. H. Freeman, H. A. Burgman et al., J. Polymer Sci., 6, A-1, 215, 1968.
3. J. Preston, W. B. Black, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2249, 1967.
4. J. Preston, W. F. Dewinter, W. B. Black, J. Polymer Sci., 7, A-1 283, 1969.
5. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Э. И. Хофбаэр, Ж. органич. химии, 2, 1058, 1966.

УДК 541.64:547.391.3

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАКРИЛИЛХЛОРИДА

Х. У. Усманов, Ш. Наджимутдинов, Т. Халиков

Полимеры и сополимеры хлорангидридов ненасыщенных карбоновых кислот из-за высокой реакционноспособности функциональных групп представляют интерес для синтеза многокомпонентных полимерных систем. Имеется несколько работ по полимеризации акрилилхлорида [1—4], однако полимеризация метакрилилхлорида (МАХ) до сих пор не изучена. В данном сообщении приводятся предварительные данные по радикальной полимеризации МАХ.

МАХ получен взаимодействием метакриловой кислоты с треххлористым фосфором и трижды перегнан. Он представляет собой бесцветную слезоточивую жидкость (т. кип. 96—97°, n_D^{20} 1,4445, d_4^{20} 1,058). Инициаторы полимеризации — динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК), перекись бензоила (ПБ) — и растворители тщательно очищали и высушивали. Полимеризацию проводили в запаянных ампулах в вакууме (10^{-3} мм). При радиационной полимеризации использовали γ -лучи Co^{60} . Характеристическую вязкость $[\eta]$ полиметакрилилхлорида (ПМАХ) определяли в диоксане при 25°.

МАХ легко полимеризуется как при γ -облучении, так и при нагревании в присутствии химических инициаторов — ДАК и ПБ. В отличие от полиакрилилхлорида [1—3] все полученные нами полимеры не сшиты и хорошо растворимы в органических растворителях.

Радиационную полимеризацию проводили в двух растворителях: диоксане и бензоле при 18°. В диоксане (концентрация мономера 5 моль/л) при мощности дозы в 6 рад/сек, при интегральных дозах 0,5 и 1 Мрад выход равен 23 и 50% соответственно, в бензоле при тех же условиях выход меньше 15 и 32%. В обоих растворителях при увеличении мощности дозы выход понижается. Как в диоксане, так и в бензоле с ростом концентрации мономера от 1 до 5 моль/л характеристическая вязкость ПМАХ увеличивается от 0,10 до 0,30.

Опыты по полимеризации МАХ в присутствии ДАК в растворе диоксана и бензола показали, что при одинаковых условиях $[\eta]$ полимера всегда выше при проведении полимеризации в диоксане. Поэтому с целью получения более высокомолекулярных образцов полимера дальнейшее исследование проводили в диоксане при небольших концентрациях инициатора (0,10—0,50% от веса МАХ).

Ниже приведены зависимости выхода и вязкости от концентрации ДАК при 70° (диоксан, $c_m = 5$ моль/л, время 24 часа)

$c_{ин}$, вес. %	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
Выход, %	39,6	53,0	58,2	62,3	70,0
$[\eta]$, дл/г	0,28	0,25	0,20	0,19	0,17

Как видно, при 70° даже при небольшой концентрации инициатора ($c_{ин} = 0,1\%$) выход довольно высок, а $[\eta]$ не достигает 0,3. Последующие опыты проводили при более низких температурах и еще меньших концентрациях инициатора. Эти результаты приведены в таблице, из которой видно, что при концентрации ДАК 0,05% в диоксане ($c_m = 5$ моль/л) $[\eta]$ достигает 0,44.

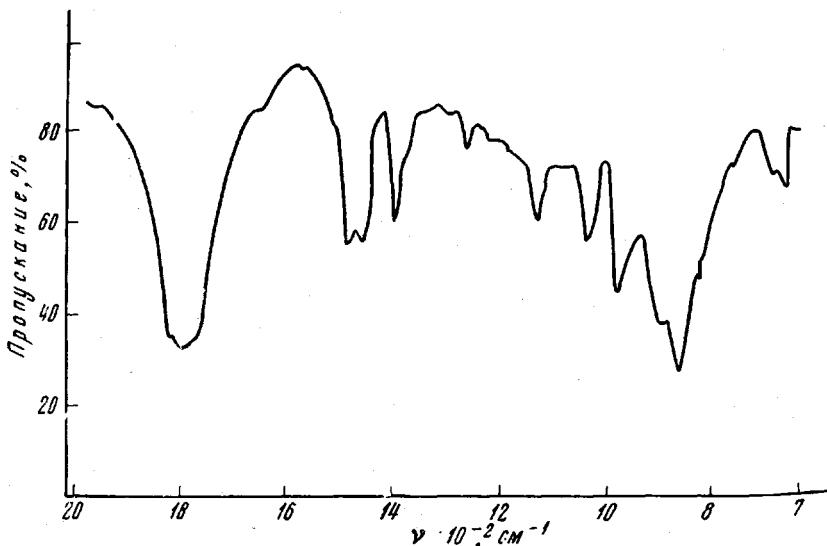
Зависимость выхода и $[\eta]$ ПМАХ от концентрации инициатора
(Диоксан, $c_m = 5$ моль/л, ДАК, время 48 час.)

$c_{ин}$, вес. %	Температура, °С			
	50		60	
	выход, %	$[\eta]$	выход, %	$[\eta]$
0,01	Следы	—	—	—
0,05	10,8	0,44	16,8	0,44
0,10	15,2	0,40	28,2	0,38
0,15	19,7	0,35	36,2	0,34
0,20	22,7	0,28	40,0	0,27

Таким образом, полученные данные позволяют сделать вывод, что полимеризация МАХ идет по тем же закономерностям, что и другие типичные мономеры, полимеризующиеся по радикальному механизму; с ростом концентрации инициатора растет выход и уменьшается вязкость, такая же зависимость наблюдается при росте температуры. Однако следует заметить, что если при повышении температуры от 50 до 60° характеристическая вязкость изменяется мало, то при 70° она сильно падает. Выяснение этой и других особенностей полимеризации МАХ требует исследования кинетики и механизма процесса.

Свойства ПМАХ. ПМАХ хорошо растворим в диметилформамиде, диоксане, метилэтилкетоне, тетрагидрофуране, метиленхлориде и нерасторим в воде, спирте, эфире, бензоле, хлороформе. Во всех опытах ПМАХ из реакционной смеси осаждали эфиrom. Содержание хлора — 29,9% (расчетное содержание хлора 33,9%), т. е. всегда в полимере содержание хлора меньше теоретического. Нам кажется, что это связано с отщеплением хлора при нагревании и радиационном облучении в процессе полимеризации.

Был снят ИК-спектр ПМАХ на приборе UR-10 в области 2000—700 см^{-1} (рисунок). В интервале частот 2000—1600 см^{-1} наблюдается одна очень интенсивная и широкая полоса поглощения вблизи 1795 см^{-1} , которую, как и в случае других хлорангидридов карбоновых кислот [5], следует отнести к валентным колебаниям группы $\text{C}=\text{O} \sim \text{COCl}$. ПМАХ в растворе



ИК-спектр полиметакрилилхлорида (в таблетке из КВг)

показывает высокую реакционноспособность в реакциях с различными основаниями. Однако по сравнению с мономером реакционная способность $\sim\text{COCl}$ -группы в полимере заметно ослаблена.

Выводы

- Показано, что метакрилилхлорид легко полимеризуется при γ -облучении и при нагревании в присутствии химических инициаторов в среде растворителей.
- Найдено, что в полученном полиметакрилилхлориде содержание хлора заметно меньше расчетного. В ИК-области полимер имеет характерную полосу $\nu_{\text{C=O}} = 1795 \text{ см}^{-1}$.

Научно-исследовательский институт
химии и технологий хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию
15 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

- C. S. Marwell, C. L. Levesque, J. Amer. Chem. Soc., 61, 3244, 1939.
- M. Vrancen, G. Smets, J. Polymer Sci., 14, 521, 1954.
- S. Boyer, A. Rondeau, Bull. Soc. chim. France, 1958, 240.
- R. C. Schulz, R. Elyer, W. Kege, Chimia, 13, 235, 1959.
- Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 179.

УДК 541.64 : 547.1'128

О СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТЕТРАМЕТИЛТЕТРАФЕНИЛЦИКЛОТЕТРАСИЛЮКСАНА С ГЕКСАФЕНИЛЦИКЛОТРИСИЛЮКСАНОМ И С ОКТАФЕНИЛЦИКЛОТЕТРАСИЛЮКСАНОМ

К. А. Андрианов, Е. Ф. Родионова

Сополимеризация тетраметилтетрафенилциклотетрасилоксана (ТМТФС) с дифенилциклосилоксантами совершенно не изучена.

В данной работе исследована анионная сополимеризация ТМТФС с гексафенилциклотрисилоксаном (ГФС) и октафенилциклотетрасилоксаном (ОФС). Сополимеризацию проводили в блоке в присутствии 0,1 мол. %