

16. B. Wunderlich, J. Phys. Chem., 64, 1052, 1960.
17. В. П. Привалко, Диссертация, 1969.
18. А. Е. Файнерман, Диссертация, 1972.
19. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., Б12, 102, 1970.
20. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева, Структура и свойства полиуретанов, «Наукова думка», 1971.

УДК 541(64+42)

РЕАКЦИОННОСПОСОБНОСТЬ ВИНИЛТРИПТИЦЕНОВ В ПРОЦЕССАХ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*Нгуен Бин Ха, М. Б. Лачинов, В. П. Зубов,
В. Р. Скварченко*

Полимеры и сополимеры с фрагментом триптицина (9,10-о-бензо-9,10-дигидроантрацена) представляют интерес для синтеза термостойких полимеров. Имеется несколько работ по поликонденсации 9,10-дизамещенных производных триптицина [1–4]. Полимеризация 2- и 9-винилтриптиценов до сих пор не была изучена; в данном сообщении приводятся результаты исследования реакционной способности 2- и 9-винилтриптиценов в реакции радикальной гомо- и сополимеризации с метилметакрилатом (ММА).

Экспериментальная часть

2- и 9-Винилтриптиены, полученные по известным методам [5],— белые кристаллические порошки с т. пл. 128–130 и 172° соответственно. MMA очищали двукратной перегонкой (т. кип. 43,5–44/100–105 мм, n_D^{20} 1,4125). Инициатор — перекись бензоила (ПБ), дважды перекристаллизовывали из смеси метanol — хлороформ (т. пл. 103,5°). Гомо- и сополимеризацию проводили в бензоле при 52° при концентрации ПБ $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и при общей концентрации мономеров 1,83 моль/л. Скорость полимеризации определяли дилатометрическим методом. Образовавшийся полимер очищали многократным переосаждением из бензольного раствора петролейным эфиром. Состав сополимеров вычисляли по данным элементного анализа. Расчет констант сополимеризации проводили по методу, описанному в работе [6]. Характеристическую вязкость доли 2-винилтриптицина измеряли в бензольном растворе при 20° в вискосизметре Уббелоде. Термогравиметрические измерения проводили в атмосфере аргона на термовесах фирмы «ДАМ» (Франция) при скорости нагрева 2,5 град/мин.

Результаты и их обсуждение

При нагревании бензольного раствора 2-винилтриптицина в присутствии ПБ образуется линейный высокомолекулярный продукт, хорошо растворимый в бензоле и других ароматических растворителях. Полимер, полученный при полимеризации на начальных стадиях превращения, имеет $[\eta] = 0,94$. Из сопоставления ИК-спектров мономера и полимера следует, что полимеризация протекает по винильной связи мономера (полоса поглощения C=C-связи при 1625 см^{-1} в полимере отсутствует).

Плотности полимера и мономера при 52° равны 0,9896 и 0,8833 г/см³ соответственно, т. е. фактор контракции при полимеризации 2-винилтриптицина при этой температуре равен 0,1217. Начальная скорость полимеризации 2-винилтриптицина в указанных выше условиях равна $3,18 \cdot 10^{-6}$ моль/л·сек. Положив, что константа распада k_p ПБ при 52° равна $1,08 \cdot 10^{-6}$ сек⁻¹, эффективность инициирования 0,8, можно получить отношение $k_p/k_0 = 1,86 \cdot 10^{-2}$ (k_0 — константа обрыва). Эта величина несущественно отличается от $k_p/k = 1,75 \cdot 10^{-2}$ для стирола при 52° [7].

Для дополнительного изучения реакционной способности 2-винилтриптицина была исследована радикальная сополимеризация этого мономера с MMA (рис. 1). Константы сополимеризации и параметры $Q - e$ (схема Алfreя — Прайса) 2-винилтриптицина (M_1) имеют следующие значения: $r_1 = 0,15 \pm 0,056$; $r_2 = 0,67 \pm 0,091$, $e_1 = -1,12$; $Q_1 = 0,59$.

Таким образом, из данных гомо- и сополимеризации следует, что активность 2-винилтриптицина в реакциях радикальной полимеризации близка к активности стирола.

В отличие от 2-винилтриптицина, 9-винилтриптицен не вступает в реакцию радикальной гомо- и сополимеризации с MMA в указанных условиях. Этот эффект, по-видимому, обусловлен экранированием винильной связи в положении 9.

Из рис. 2 видно, что поли-2-винилтриптицен и его сополимер с MMA (полученным при полимеризации эквимольной мономерной смеси) теряют

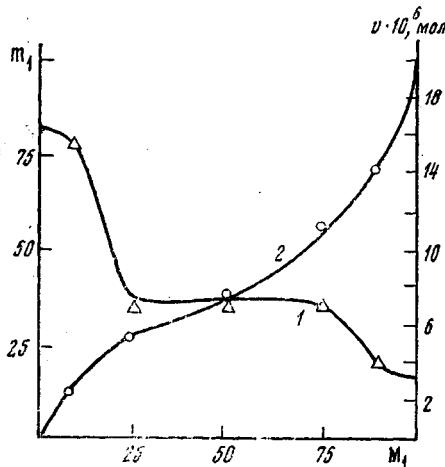


Рис. 1

Рис. 1. Скорости сополимеризации (1) и состав сополимера (2) при радикальной сополимеризации 2-винилтриптицина (M_1) с MMA

Рис. 2. Термогравиметрический анализ поли-2-винилтриптицина (1) и сополимера 2-винилтриптицина с MMA (2) в атмосфере аргона при скорости нагрева 2,5 град/мин

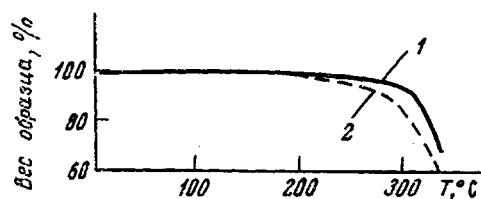


Рис. 2

10% исходного веса при 320 и 300°. Сопоставление термической стабильности гомо- и сополимера 2-винилтриптицина со стабильностью сополимеров, полученных ранее методом поликонденсации [2], свидетельствует о том, что полимеры 2-винилтриптицина, содержащие триптиценовые звенья в виде боковых групп, менее термостабильны, чем полимеры, содержащие звенья триптицина в основной цепи.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
22 II 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. B. H. Klandermann, J. W. Faber, J. Polymer Sci., 6, A-4, 2955, 1968.
2. E. Hoffmeister, J. E. Kropf, T. L. Dowell, R. H. Michel, W. L. Rippie, J. Polymer Sci., 7, A-1, 55, 1969.
3. W. L. Rippie, Пат. США 3542 734, 1970; Chem. Abstrs., 74, 32182e, 1971.
4. E. Hoffmeister, J. E. Kropf, R. H. Michel, W. L. Rippie, Sci. Tech. Aerosp. Rep., 6, 3228, 1968; Chem. Abstrs., 71, 71030, 1969.
5. H. Bonas-Laurent, P. Laponngade, F. Monlines, Tetrahedron Letters, 52, 5291, 1967.
6. А. И. Езриев, Э. Л. Брохина, Е. С. Роккин, Высокомолек. соед., A14, 1670, 1969.
7. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.