

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОВ, ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ
ТРЕХМЕРНОЙ СЕТКИ АЛЛИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ**

**Л. К. Яралов, Г. С. Ованесова, А. С. Маршалкович,
А. Н. Баскаков, В. Н. Сорокина**

Ранее нами были описаны [1] синтез и исследование оптико-механических свойств сополимеров *o*-диаллилфталата (ДАФ) с диаллиладипинатом (ДАА). В настоящей работе излагаются результаты дальнейших исследований этих полимеров. Полученные данные позволяют сделать вывод об особенностях химического строения сополимеров ДАФ с ДАА, обнаруженных при дифференциальном термическом (ДТА) и термодилатометрическом (ТД) анализах соответствующих образцов.

Исходные вещества. ДАФ — т. кип. 159°/4 *torr*, n_D^{20} 1,5155, d_4^{20} 1,1205; ДАА — т. кип. 142°/5 *torr*, n_D^{20} 1,4510, d_4^{20} 1,0205. Хроматографический анализ мономеров, проведенный на хроматографе «Хром-3», показал отсутствие в них примесей.

Полимеризацию мономеров проводили как описано в [1]. Соотношения исходных компонентов в исследуемых сополимерах приведены в таблице. Конверсию мономеров определяли с помощью аппарата Сокслетта экстракцией CCl_4 тонко измельченных образцов в течение 48 час. Анализ экстракта показал отсутствие в нем непрореагировавшего мономера.

Некоторые физические свойства сополимеров ДАФ с ДАА

Показатели	Обозначение сополимеров				
	I	II	III	IV	V
Мольное соотношение звеньев ДАФ : ДАА в сополимерах	1 : 0	3 : 1	1 : 1	1 : 3	0 : 1
ρ_4^{20} , g/cm^3	1,262	1,241	1,212	1,210	1,170
n_D^{20}	1,5665	1,5625	1,5433	1,5272	1,5080
$\alpha_1 \cdot 10^4$, $град^{-1}$	0,85	1,26	1,29	1,68	1,76
$\alpha_2 \cdot 10^4$, $град^{-1}$	1,46	1,24	1,16	1,14	1,12

Для характеристики исследуемых полимеров были определены их плотность ρ_4^{20} (методом гидростатического взвешивания), коэффициент преломления n_D^{20} (на рефрактометре Аббе) и коэффициенты линейного расширения до начала α_1 и после окончания α_2 реакции (из соответствующих ТД-кривых). Численные значения этих параметров представлены в таблице.

Наличие непрореагировавших двойных связей в исследуемых образцах сополимеров определяли методом активного бромирования [2] и ИК-спектроскопически в области 1700—900 cm^{-1} на спектрофотометре UR-20W.

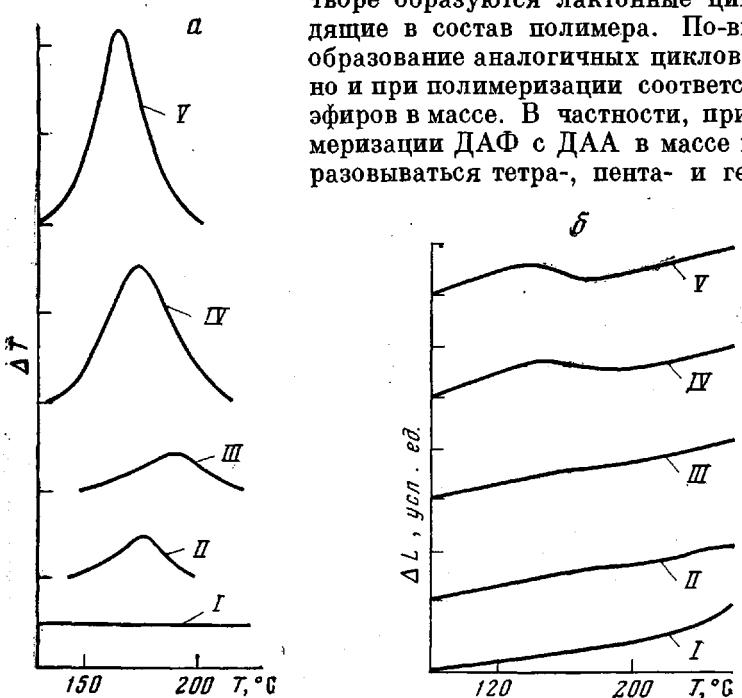
Термографические исследования сополимеров проводили на дериватографе, приспособленном для дилатометрических измерений [3], скорость нагревания 3 $град/мин.$.

Из рисунка *a*, на котором представлены кривые ДТА исследуемых гомополимеров и сополимеров ДАФ с ДАА, видно, что во всех случаях, кроме полидиаллилфталата, в температурном интервале 145—200° имеются экзотермические пики, величина которых возрастает с увеличением содержания ДАА в сополимере и достигает своего максимума в случае полидиаллиладипината. Наиболее просто объяснимой причиной возникновения этих пиков была бы дальнейшая полимеризация по непрореагировавшим двойным связям, содержащимся в полимерах. С целью проверки такого предположения были исследованы образцы полимеров, прошедших и не прошедших термообработку при 200° в течение 3 час. В обоих случаях по данным химического анализа двойные связи отсутствовали. Отсутствие

полос поглощения в области 1645 cm^{-1} и дублета полос в областях 990 и 910 cm^{-1} также свидетельствовало о том, что в исследуемых образцах двойные связи отсутствуют.

С другой стороны, нельзя считать, что причиной возникновения пиков на кривых ДТА является процесс термодеструкции, во-первых, потому, что он по своей природе эндотермичен, и, во-вторых, потому, что для всех сополимеров этого ряда по данным ДТА термодеструкция начинается при температуре не ниже 240° .

В то же время из литературных данных известно [4, 5], что при радикальной полимеризации диаллиловых эфиров дикарбоновых кислот в растворе образуются лактонные циклы, входящие в состав полимера. По-видимому, образование аналогичных циклов возможно и при полимеризации соответствующих эфиров в массе. В частности, при сополимеризации ДАФ с ДАА в массе могут образовываться тетра-, пента- и гексамети-



Кривые ДТА (а) и ТД (б) сополимеров ДАФ с ДАА

ленадипинаты. Подобные циклы, находящиеся в свободном состоянии, не полимеризуются [6], что вызвано отсутствием в них напряженности. В том случае, когда циклы входят в состав трехмерной сетки полимера и связаны с ней двумя углеродными атомами, в них возникает напряженность, вызванная стерическими затруднениями, в результате чего такие циклы оказываются способными к полимеризации. По-видимому, именно полимеризацией таких циклов, входящих в состав исследуемых сополимеров, можно объяснить возникновение пиков на кривых ДТА. Это предположение подтверждается и тем, что на кривых ДТА образцов сополимеров, предварительно прогретых при 200° в течение 3 час. и исследованных на дериватографе в идентичных условиях, экзотермические пики отсутствовали.

Термодилатометрические исследования показали, что в интервале температур 145 – 200° происходит значительная усадка образцов (рисунок, б), величина которой, так же как и в случае пиков ДТА, зависит от содержания ДАА в сополимере, возрастая с увеличением концентрации последнего. В случае повторного эксперимента на том же образце в идентичных условиях усадки не наблюдалось. Поскольку термогравиметрические исследования этих же образцов в температурном интервале, в котором происходила усадка, показали постоянство веса, возникновение усадки можно объяснить лишь увеличением плотности образца в ходе нагревания.

Этот вывод подтверждает и характер изменения коэффициента линейного расширения с ростом температуры у исследуемых сополимеров.

Как видно из таблицы, коэффициент линейного расширения образцов с увеличением содержания в них ДАА уменьшается и достигает минимального значения в случае полидиаллилаципината. В то же время в образцах, прошедших предварительную термообработку, изменения коэффициента линейного расширения с ростом температуры не наблюдается вплоть до начала термодеструкции.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что обнаруженная нами экзотермическая реакция, протекающая в сополимерах ДАФ с ДАА при 145–200°, является следствием полимеризации циклов, входящих в состав трехмерной сетки полимеров.

Большой интерес представляло определение кинетических параметров обнаруженной реакции полимеризации циклов, входящих в состав трехмерной сетки полимера.

Методом динамического ДТА, согласно методике [7, 8], была проведена предварительная оценка, которая показала, что реакция имеет первый порядок. Кроме того, была рассчитана теплота реакции полимеризации циклов в сополимерах ДАФ с ДАА. При этом в качестве эталона использовали термограммы плавления известной навески нафталина. Полученные данные представлены ниже.

Сополимер	I	II	III	IV	V
$E_a, \text{ ккал/г}$	0	35,7	41,1	42,6	71,0
$Q \cdot 10^{-2}, \text{ ккал/г}$	0	0,115	0,087	0,331	0,510

Как видно, с увеличением мольного содержания звеньев ДАФ в сополимерах энергия активации E_a и Q реакции полимеризации циклов постепенно уменьшаются, достигая нулевого значения в случае гомополидиаллилфталата. Это свидетельствует о том, что наличие в диаллиловом эфире ароматического остатка, по-видимому, из-за стерических затруднений не способствует циклополимеризации мономера в массе по внутримолекулярному механизму с образованием лактонных циклов.

Московский инженерно-строительный
институт им. В. В. Куйбышева

Поступила в редакцию
28 XI 1975.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. К. Яралов, А. С. Маршалкович, С. Л. Сосин, Высокомолек. соед., **B15**, 860, 1973.
2. М. М. Могилевич, М. И. Архипов, Лакокрасочные материалы и их применение, 1964, № 1, 57.
3. Л. К. Яралов, Г. С. Ованесова, Заводск. лаб., **38**, 453, 1973.
4. T. Holt, W. Simson, Proc. Roy. Soc., **A238**, 154, 1956.
5. И. А. Арбузова, Е. Ф. Федорова, С. А. Плоткина, Р. М. Минкова, Высокомолек. соед., **A9**, 189, 1967.
6. В. В. Коршак, Общие методы синтеза высокомолекулярной органической химии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 97.
7. H. E. Kissinger, Analyt. Chem., **29**, 1702, 1957.
8. H. J. Borchardt, F. Daniels, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 41, 1957.