

Образование гель-фракции в окисленном ПЭ и особенно ее уплотнение могут вызвать частичное упрочнение полимера [1, 4]. Появление окраски, по-видимому, связано с образованием в гель-фракции сопряженных связей.

Авторы выражают благодарность Б. М. Коварской за ценные советы при обсуждении работы.

Вильнюсский государственный университет
им. В. Каунаса
Институт химии и химической технологии
АН ЛитССР

Поступила в редакцию
13 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. А. Бальтенас, Я. Ю. Бальтенене, Высокомолек. соед., **B12**, 373, 1970.
2. Р. А. Бальтенас, Я. Ю. Бальтенене, Сб. Полимерные материалы и их исследование, вып. 13, Изд-во Вильнюсского гос. ун-та, 1973, стр. 107.
3. Р. А. Бальтенас, М. А. Баранаускас, Сб. Полимерные материалы и их исследование, вып. 13, Изд-во Вильнюсского гос. ун-та, 1973, стр. 103.
4. А. В. Стинскас, М. А. Баранаускас, Р. А. Бальтенас, Сб. Применение полимерных материалов в народном хозяйстве, вып. 1, Изд-во ВНИИ теплоизоляции, Вильнюс, 1975, стр. 137.
5. Б. М. Коварская, И. Г. Левантовская, М. П. Язвикова, М. Б. Нейман, Пласт. массы, 1968, № 2, 67.
6. F. Graftmüller, E. Huseman, Makromolek. Chem., **40**, 161, 1960.
7. N. T. Notley, Trans. Faraday Soc., **60**, 88, 1964.
8. O. Fuchs, Makromolek. Chem., **58**, 247, 1962.
9. R. H. Partridge, J. Chem. Phys., **45**, 1679, 1966.
10. D. L. Wood, J. P. Luongo, Mod. Plast., **38**, № 7, 132, 1961.
11. А. Л. Гольденберг, Высокомолек. соед., **5**, 816, 1963.
12. J. H. Adams, J. Polymer Sci., **8**, A-1, 1077, 1970.
13. Л. Л. Стоцкая, С. С. Хинькис, Е. Н. Матвеева, Б. А. Кренцель. Пласт. массы, 1967, № 8, 14.
14. M. Даул, В кн. Кристаллические полиолефины, т. II, под. ред. Р. А. Раффа и К. В. Дока, «Химия», 1970, стр. 386.

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ ПОЛИВИНИЛЕН-ПОЛИФЕНИЛЕНОВОГО СТРОЕНИЯ

Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Коршак В. В.

В литературе имеются сведения об использовании монозамещенных аминов общей формулы $R-NH_2$ ($R=CH_3, -C_2H_5$) для тримеризации фенилацетилена (ФА) в трифенилбензол (ТБФ) [1].

Нам представлялось интересным использовать монометиламин в качестве катализитической среды для реакции образования олигомеров и полимеров из *n*-диэтилбензола (*n*-ДЭБ) и ФА.

Реакцию проводили по известной методике [1] в ампулах в автоклаве при 260° и продолжительности 5 час. в пятикратном мольном избытке монометиламина в отношении мольной концентрации ацетиленовых групп моно- и диацетилена. Монометиламин использовали в реакции в виде 33%-ного водного раствора. Продукт реакции выделяли высаживанием в 98%-ный спирт.

Условия синтеза и некоторые свойства продуктов реакции представлены в таблице.

Из таблицы видно, что продукты реакции (опыты 1, 2, 9) не являются индивидуальными соединениями. Их температура плавления не соответствует в случае опытов 1 и 2 1,3,5-ТБФ (169—172° [2]), а в случае опыта 9—гексафенилбензолу (420° [3]).

По мере увеличения доли ФА в смеси исходных мономеров возрастает растворимость продукта реакции. Температуры плавления растворимых образцов невысоки — 150° и ниже.

На рис. 1 представлен ИК-спектр продукта опыта 7. На ИК-спектре имеются полосы поглощения 840 и 890 cm^{-1} , характерные для 1,2,4- и

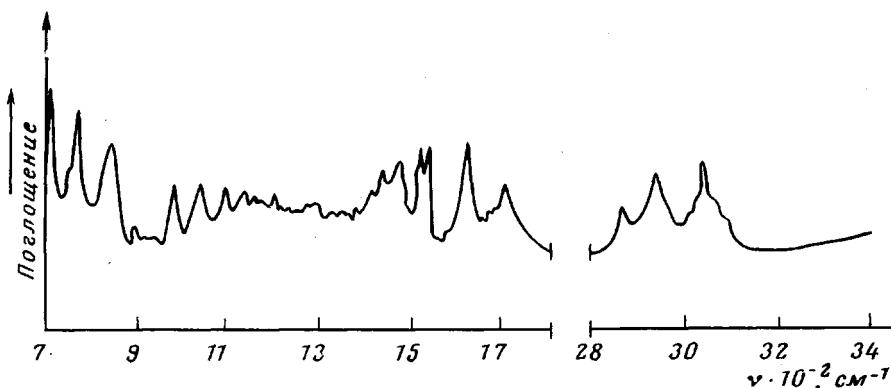


Рис. 1. ИК-спектр продукта реакции *n*-ДЭБ и ФА (мольное соотношение 1:2)

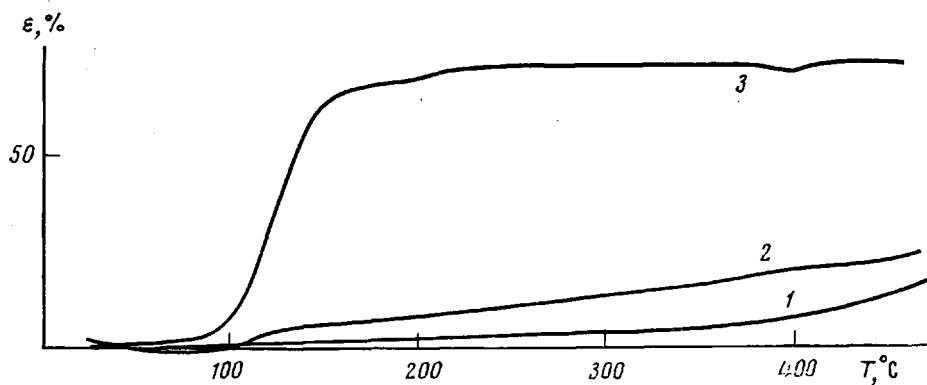


Рис. 2. Термомеханические кривые продуктов: 1 — опыт 3, 2 — опыт 5, 3 — опыт 7 таблицы; нагрузка 100 Г, диаметр плунжера 4 мм

1,3,5-замещенных бензолов. Существенной особенностью ИК-спектра является наличие интенсивной полосы 970 cm^{-1} , свойственной транс-дизамещенной двойной связи, что предполагает наличие линейной теломеризации. Наличие ненасыщенных связей было также подтверждено обесцвечиванием брома при действии на продукты реакции. Аналогичный ИК-спектр был получен для продукта полимеризации ФА с *m*-ДЭБ Чалком и Джильбертом [4] в присутствии $\text{Ni}(\text{CO})_4$ [$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$]₅ в качестве катализатора.

Наличие двойных связей, по-видимому, является следствием реакции полинеизации, приводящей к образованию поливинилевых фрагментов.

На ИК-спектре имеется полоса 2940 cm^{-1} , характерная для C—H-связей при алифатических группах и отсутствует полоса 3300 cm^{-1} , присущая $\equiv\text{C}-\text{H}$ -группам. Наличие полосы 970 cm^{-1} и отсутствие полосы 3300 cm^{-1} отличают получаемые по этой реакции олигомеры от продуктов реакции, полученных при тех же соотношениях *n*-ДЭБ и ФА в присутствии катализатора типа Циглера — $3\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3-\text{TiCl}_4$ [5].

На рис. 2 представлены термомеханические кривые образцов полимеров, полученных в опытах 3, 5, 7. Частично или полностью растворимые поли-

фенилена обладают текучестью в области 50–150° и, что особенно важно, термогенеративностью, несмотря на отсутствие остаточных этинильных групп. Это явление связано со спшиванием полимера по двойным связям. В ИК-спектре продукта реакции, прогретого до 400°, отсутствовала полоса 970 cm^{-1} .

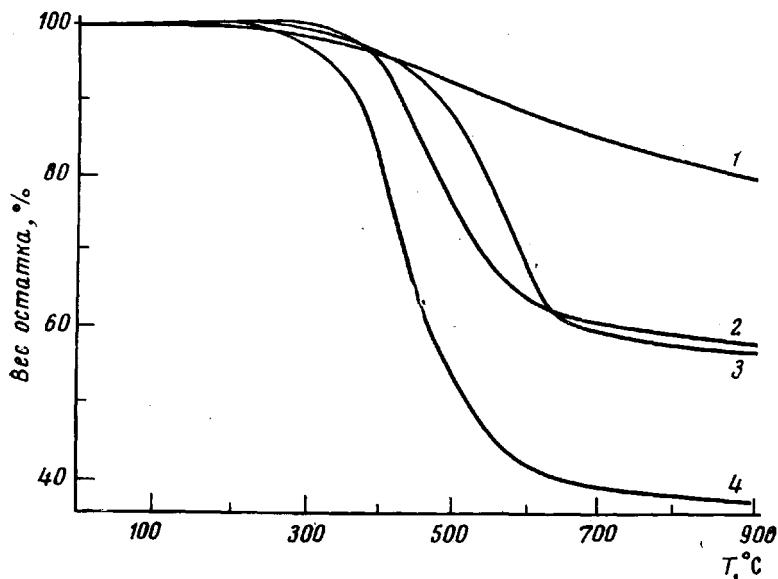


Рис. 3. Кривые ТГА продуктов реакции, полученных в присутствии $3\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 - \text{TiCl}_4$ (1, 2) и CH_3NH_2 (3, 4). Исходные вещества: 1, 3 — *n*-ДЭБ, 2, 4 — *n*-ДЭБ и ФА (мольное соотношение 1 : 2); ТГА снимали в атмосфере гелия, скорость подъема температуры 5 град/мин

Относительная деформация для различных образцов растворимого полимера изменялась от 12 до 75% и возрастала в зависимости от увеличения доли ФА в исходной смеси. В области спшивания, где проявлялась термогенеративность (от 150 до 450° для полимеров опытов 7, 8), относительная деформация оставалась практически неизменной.

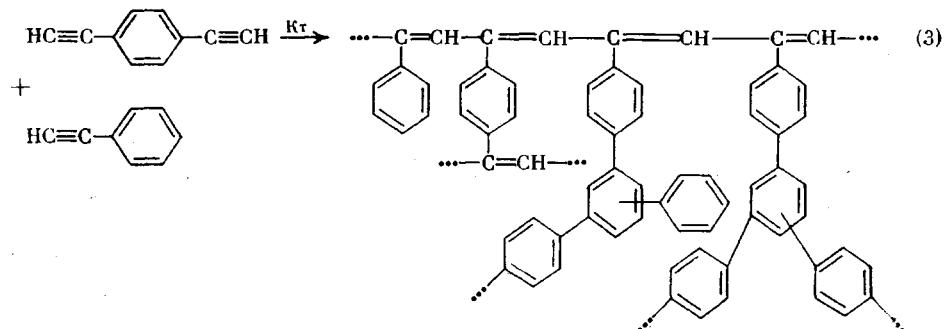
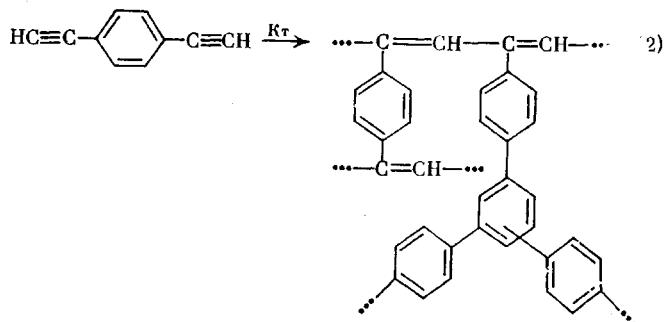
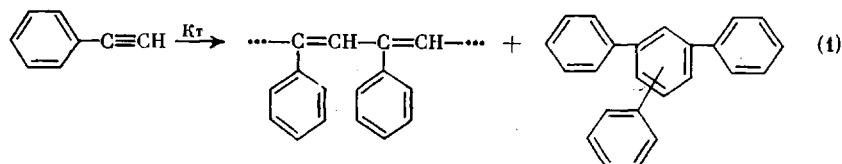
Характер хода термомеханических кривых для спицких полимеров, полученных при использовании монометиламина и катализатора типа Циглера, идентичен.

Циклическая тримеризация *n*-ДЭБ и ФА и их смеси

Опыт, №	Соотношение <i>n</i> -ДЭБ:ФА, моли	Выход, %	Растворимость в бензолн., хлороформе	Т. пл., °C
1	0:1	85	р	100–150
2	0:1	91	р	120
3	1:0	94	н. р	>400
4 *	1:0	87	н. р	>400
5	1:1	89	ч. р	100
6	1:1,25	83	ч. р	100
7	1:2	88	р	100–150
8	1:3	84	р	—
9 **	0:1	96	ч. р	220

* Продолжительность реакции 1 час. ** Тримеризация толана.
Примечание. р — растворим, н. р — нерастворим, ч. р — частично растворим.

На основании данных по изменению растворимости, температуры плавления, ИК-спектроскопии и термомеханических кривых реакцию образования полимерного продукта можно представить в виде следующих схем:



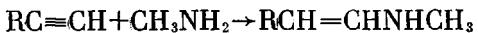
(K_t – катализическая среда монометиламина CH_3NH_2).

На рис. 3 представлены кривые ТГА нерастворимого и растворимого полимеров, полученных в среде монометиламина и в присутствии катализатора типа Циглера. Как видно из кривых, температуры начала термического разложения у обоих видов образцов в инертной атмосфере мало отличаются друг от друга и лежат в области 300–350°; области интенсивного термического разложения различаются заметно (кривая 2–380–600°, кривая 1–550–900°, кривая 4–320–560°, кривая 3–480–600°), при этом полимеры, полученные в присутствии монометиламина, имеют более низкую температурную область интенсивного термического разложения и значительно меньший (на ~20%) вес коксового остатка, чем у полимеров, полученных в присутствии катализатора типа Циглера.

Невысокие значения коксового остатка полимера, полученного в присутствии монометиламина, связаны, по-видимому, с наличием в цепи полиеновых участков, облегчающих деструкцию полимера. Низкие значения коксового остатка хорошо согласуются с данными по окислению полимеров, полученных в присутствии катализатора $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}]\text{CoBr}$. [6]. Уменьшение величины коксового остатка полимера соответствует снижению выхода полифениленкарбоновых кислот. Высокая катализическая активность катализитической системы $3\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{-TiCl}_4$ к реакции поликиклотримеризации ацетиленовых соединений обусловлена рядом причин: характером лиганда катализатора, составом сокатализатора,

степенью восстановления титана под влиянием сокатализатора и, по-видимому, высокой вакантностью d -орбиталей титана, облегчающей образование неустойчивого π -комплекса.

По предположению Крассусского и Киприянова [1], в случае использования для реакции среды монометиламина, по-видимому, процесс идет через реакцию нуклеофильного присоединения по схеме



По их мнению, образующийся ненасыщенный амин вследствие своей неустойчивости распадается при высокой температуре и дает молекулы ацетиленов, которые в момент образования подвергаются уплотнению.

Как было показано нами выше, процесс взаимодействия n -ДЭБ с ФА приводит к образованию полимеров поливинилен-полифениленового строения. Образование таких полимеров — проявление разнозначности строения макромолекул высокомолекулярного соединения. Доля полиеновых и полиарomaticких фрагментов зависит от условий синтеза и может меняться в широких пределах.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Krassyske, A. Kiprianow, Chim. Zbt., 1926, 895.
2. B. O. Рейхсфельд, К. Л. Маковецкий, Л. Л. Ерохина, Ж. общ. химии, 32, 653, 1962.
3. W. Dithey, W. Schommer, O. Trosken, Beg., 66B, 1627, 1933.
4. A. J. Chalk, A. R. Gilbert, J. Polymer Sci., 10, A-1, 2033, 1972.
5. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, Высокомолек. соед., B14, 886, 1972.
6. Л. Г. Григорьева, В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 1488.

УДК 541.64:539.217

ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Капанин В. В., Рейтлингер С. А., Струнина О. Б.,
Прилипов В. В.

В настоящее время значительный интерес представляют полимерные пленки, обладающие малой проницаемостью. Одним из способов уменьшения проницаемости полимерных пленок является напыление на их поверхность тонких металлических покрытий.

Наибольшее применение находят полиэтилентерефталатные пленки с толщиной алюминиевого покрытия не менее 0,03 мкм. Хотя металлизация и позволяет существенно уменьшить проницаемость пленок, однако устойчивость покрытия на пленке к окружающей среде незначительна. Алюминиевое покрытие легко разрушается при воздействии кислорода, влаги и трения. Для защиты алюминиевого слоя от атмосферного воздействия полимерные пленки лакируют или дублируют с другими пленками с помощью клея или расплава полимера.

Газопроницаемость металлизированных многослойных пленок изучена недостаточно [1]. Отсутствие информации о переносе газов через металлизированные полимерные пленки не позволяет рассчитывать герметичность упаковки при использовании этих пленок в качестве упаковочного материала.