

Полученные нами результаты указывают на существенную роль газообразных кислородсодержащих продуктов и в первом способе окисления. При этом возможны два варианта их участия: они могут играть роль катализаторов и, кроме того, возможно, что макрорадикалы быстрее вступают в реакцию с продуктами разрядов, чем с кислородом.

Поступила в редакцию
27 IX 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Койков, А. Н. Цикин, Электрическое старение твердых диэлектриков, «Энергия», 1968.
2. М. А. Багиров, В. П. Малин, Изв. АН АзССР, серия физико-техн. и матем. наук, 2, 171, 1970.
3. М. А. Багиров, Р. Х. Абрамов, В. П. Малин, В. А. Осколонов, Высокомолек. соед., B16, 604, 1974.
4. О. М. Кипович, Ю. М. Емельянов, Ю. В. Филиппов, Вестник МГУ, серия химич., 1969, № 2, 16.
5. В. Хоуклинс, Ф. Уинслоу, Сб. Химические реакции полимеров, т. 2, «Мир», 1967.
6. М. А. Багиров, В. П. Малин, С. А. Абасов, Воздействие электрических разрядов на полимерные диэлектрики, «Элм», 1975.

УДК 541.64:542.952

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАКРИЛОИЛМЕРКАПТОБЕНЗИАЗОЛА

Шаталов Г. В., Хусейнов К.,
Михантьев Б. И., Позина Е. Н.

Полимеры с тиазольными циклами в боковой цепи обнаруживают специфические свойства, как, например, светостабильность [1–3]. На основе винильных мономеров [4–7] получены полимеры с низким значением величины характеристической вязкости, что не может не отразиться на их свойствах. Некоторые мономеры применяли при сополимеризации [8, 9]. В связи с доступностью 2-меркаптобензтиазола и простотой получения метакрилоильного мономера на его основе, отличающегося активностью в радикальной полимеризации и устойчивостью (в противоположность акрилоильному производному), изучена полимеризация синтезированного S-метакрилоилмеркаптобензтиазола (ММБТ) и определены некоторые свойства полученных при этом продуктов.

ММБТ синтезировали из эквимолярных количеств хлорангидрида метакриловой кислоты и Na-соли меркаптобензтиазола при 0–5° в присутствии ингибитора в ац. диэтиловом эфире. Осадок отфильтровывали, а избыток эфира отгоняли. Получили ММБТ с выходом до 65%, который перекристаллизовывали из смеси бензол — петролейный эфир 1 : 4 соответственно. ММБТ можно также получить в присутствии тритиламина из МБТ и хлорангидрида метакриловой кислоты.

ММБТ — светло-желтое вещество, т. пл. 90–93°. Найдено, %: С 56,37; Н 3,95; S 26,84; N 6, 26. ММ 231,7 (в бензоле). C₁₁H₉NS₂O. Вычислено, %: С 56,14; Н 3,82; S 27,23; N 5,96; ММ 235,2.

ИК-спектры имеют полосы поглощения вблизи 1670, 1626, 985, 3075 и 1370 см⁻¹, отвечающие наличию групп >C=O, >C=C< и —C(CH₃)=CH₂.

Полимеризацию проводили в ампулах в инертной среде. Инициаторы — ДАК и ПБ дважды перекристаллизовывали из этанола. Растворители абсолютизировали общепринятыми способами. Из растворов полимеры высаживали метанолом и очищали в экстракторе ацетоном. Если полимер выделялся в ходе полимеризации, его отфильтровывали и очищали, как указано выше. Высушенные продукты при 60–70° в вакууме растворяли в хлороформе и определяли их характеристическую вязкость при 20°.

ДТА и ТГА проводили на дериватографе системы Паулик на воздухе при скорости нагрева 4 град./мин. Таблетки для электрофизических измерений толщиной (20—50) · 10⁻² мм и диаметром 24 мм получали прессованием полимера при 100—110°. Перед испытаниями их дополнительно сушили при 10⁻² тор и температуре 100° 3—4 часа. Измерение $\text{tg } \delta$ и емкости ε' проводили на частоте 10³ Гц на приборе типа МИЕ, а удельное объемное сопротивление определяли на тераометре типа Е6-3.

ИК-спектры снимали на приборе ИКС-14А при использовании растворов ММБТ и полимера в хлороформе и пленок в вазелиновом масле.

При полимеризации ММБТ в растворе под влиянием ДАК и ПБ изучали воздействие ряда факторов на величину характеристической вязкости и выход полимера. Установлено, что полимеризация не идет при участии трехфтористого бора и трихлоруксусной кислоты, а также первичного и вторичного литийбутила. При инициировании ДАК и ПБ в диоксане и дихлорэтане процесс протекает гомогенно, а в бензоле и этилацетате —

Полимеризация ММБТ в растворе под влиянием ДАК *

Растворитель	Концентрация мономера, вес. %	Выход, %	$[\eta]$, дл/г
Диоксан	23,5	59,0	0,12
Дихлорэтан	22,0	58,2	0,28
Этилацетат	26,0	71,6	Нерастворим
Бензол	26,9	60,1	Нерастворим

* Мономера 2 г, ДАК 0,5 вес. %, ММБТ — 1,02 моль/л, время 8 час., 70°.

гетерогенно. Полимеры, синтезированные в диоксане и дихлорэтане, в зависимости от условий получения могут быть растворимыми в хлороформе и дихлорэтане. При полимеризации в гетерогенных условиях получены нерастворимые продукты, которые набухают в хлороформе, диоксане, ДМФА, ДМСО и других соединениях. Некоторые данные приведены в таблице.

Полимеризация с помощью ПБ как при условиях, показанных в таблице, так и при изменении параметров проведения процесса, показала, что образуются продукты с $[\eta]=0,03\text{--}0,05$ дл/г и выходом не более 9—10 %. Они легко растворимы во многих органических растворителях и их ММ по данным криоскопии составляет 718, что отвечает тримеру, ММ которого 715.

При полимеризации ММБТ в диоксане с различным содержанием ДАК (условия приведены в таблице) в случае применения 0,25 вес. % инициатора установлено, что полимер содержит до 40 % нерастворимой фракции, остальная же его часть имеет низкую величину $[\eta]$.

ДАК, %	0,25	0,50	1,00	1,50
Выход, %	57,3	55,7	58,1	64,0
$[\eta]$, дл/г	0,12	0,11	0,30	0,23

Изменение времени процесса в диоксане на ДАК позволяет получать растворимые и нерастворимые продукты, а увеличение температуры приводит к синтезу полимеров с меньшей величиной $[\eta]$. Полимеры, полученные при 80° в диоксане и дихлорэтане, приобретают коричневую окраску и имеют $[\eta]=0,10\text{--}0,15$ дл/г.

Суспензионная полимеризация ММБТ, проведенная с 2 г мономера в 5 мл бензола, 4 мл воды, 0,08 г ПВС и 0,02 г ДАК за 4 часа, приводит к нерастворимому продукту с выходом 40 %.

Полученные полимеры — бесцветные порошки, в концентрированных щелочах и уксусной кислоте не претерпевающие изменений. Они не набухают в бензоле, ацетоне, предельных углеводородах и спиртах; их плот-

ность $1,041 \text{ г}/\text{см}^3$. По химическим свойствам синтезированные продукты, в отличие от полиакрилоилбензтриазола, не обнаруживают способности к полимераналогичным превращениям [10]. По данным ДТА и ТГА (рис. 1) они устойчивы на воздухе до 175° , а при более высокой температуре имеют место окисление и последующее разложение. Электрофизические характеристики, представленные на рис. 2, показывают, что эти полимеры — среднечастотные диэлектрики. Стабильность значений $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ'

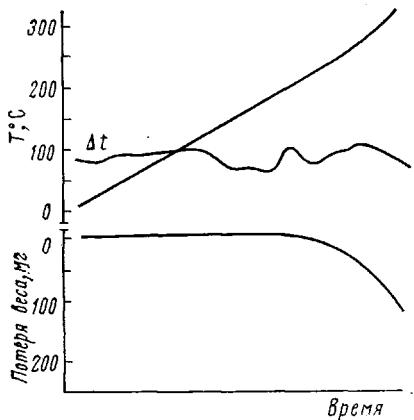


Рис. 1. Дериватограмма полимера с $[\eta] = 0,30 \text{ дL}/\text{г}$ на воздухе. Скорость нагрева $4 \text{ град}/\text{мин}$

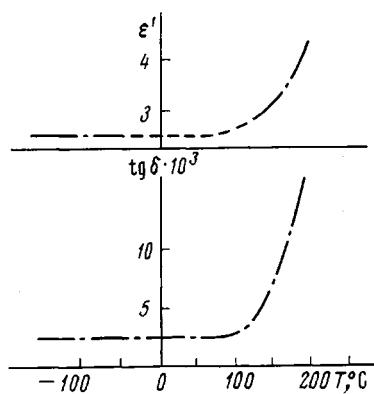


Рис. 2. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ' (10^3 ғү) от температуры в ПММБТ

(10^3 ғү) распространяется на широкую область температур, что объясняется значительными межмолекулярными взаимодействиями за счет наличия азольных циклов. Электропроводность полимеров γ при 100° составляла $10^{-15} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и при $160^\circ - 10^{-12} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Полимеризация ММБТ идет за счет связей $\text{C}=\text{C}$ метакрилоильных радикалов, на что указывает исчезновение полос поглощения в ИК-спектрах около $985, 1626$ и 3075 см^{-1} .

Воронежский государственный университет им. Ленинского комсомола

Поступила в редакцию
27 IX 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Saidov, E. Schakirova, M. Askarov, A. Bank, J. Polymer Sci., C40, 199, 1973.
2. M. A. Аскаров, А. С. Банк, Э. Н. Шакирова, Высокомолек. соед., B16, 690, 1974.
3. А. А. Ким, А. С. Банк, М. А. Аскаров, Сб. XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Рефераты докладов и сообщений, № 2, «Наука», 1974, стр. 186.
4. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, В. М. Караваева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 1250.
5. J. R. Kern, J. Polymer Sci., 43, 549, 1961.
6. C. L. Schilling, J. E. Mulvaney, Polymer Preprints, 8, 363, 1967.
7. C. L. Schilling, J. E. Mulvaney, Macromolecules, 1, 452, 1968.
8. Франц, пат. 2087214, 1971; РЖХим, ЗС327П, 1973.
9. А. А. Ким, Л. В. Завьялова, Н. К. Рожкова, А. С. Банк, М. А. Аскаров, Высокомолек. соед., B17, 324, 1975.
10. P. Ferruti, A. Fere, G. Cottica, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 12, 553, 1974.