

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Е. Кардаш, Э. Н. Телешов, Кн. Итоги науки. Химия и технология высокомолекулярных соединений. Синтез, свойства и применение высокотермостойких гетероциклических полимеров, БИНТИ, 1971, стр. 70.
2. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, J. Macromol. Sci., C5, 409, 1971.
3. Н. И. Бекасова, В. В. Коршак, М. А. Сурикова, Г. М. Цейтлин, Высокомолек. соед., A16, 1723, 1974.
4. М. А. Сурикова, Ю. И. Толчинский, С.-С. А. Павлова, И. В. Журавлева, Н. И. Бекасова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A19, 409, 1977.
5. И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, В. С. Якубович, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A9, 1914, 1967.
6. Г. М. Цейтлин, В. Н. Кулагин, И. А. Зверева, В. В. Коршак, Пласт. массы, 1974, № 7, 32.
7. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, В. Н. Кулагин, А. И. Павлов, Пласт. массы, 1972, № 2, 40.
8. Д. Г. Вальковский, В. В. Коршак, В. А. Хомутов, Ю. Е. Дорошенко, К. К. Мозгова, Высокомолек. соед., A15, 1426, 1973.
9. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимида — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968, стр. 45.
10. И. П. Брагина, Кандидатская диссертация, Москва, ИНЭОС АН СССР, 1972.

УДК 541.64:547.462

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОСТЫХ ДИВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

Царик Л. Я., Манцивода Г. П., Ратовский Г. В.,
Дмитриева Т. В., Карабина А. В.

Трехмерные сополимеры, в которых звенья спивающего агента (простые дивиниловые эфиры — ДВЭ) регулярно чередуются со звеньями малеинового ангидрида (МА), можно применять для синтеза полимеров с ионообменными и комплексообразующими свойствами, которые могут служить модельными гелевыми матрицами для проверки экспериментальным путем положений теории ионного обмена. Способ синтеза трехмерных сополимеров МА и ДВЭ разработан ранее [1]. В настоящей статье обсуждаются результаты сополимеризации дивиниловых эфиров гидрохинона (I) и диэтиленгликоля (II) с малеиновым ангидридом.

Исходные вещества. I получали и проводили его очистку по методике [2]; перед полимеризацией его сушили над натриевым зеркалом. II, полученный на опытной установке по винилированию диэтиленгликоля, несколько раз промывали водой, высушивали K_2CO_3 и металлическим калием на холода, перегоняли в вакууме. Очищенные дивиниловые эфиры имели следующие характеристики: I — d_{20}^{20} 1,035 g/cm^3 , n_D^{20} 1,5342, т. кип. 108°/24; II — d_{20}^{20} 1,085 g/cm^3 , n_D^{20} 1,4461, т. кип. 116°/25 тор. Чистоту мономеров и растворителей контролировали методом ГЖХ; степень очистки составляла не менее 99,9%. МА перекристаллизовывали в абсолютном хлороформе и перегоняли дважды в токе аргона при нормальном давлении; перед употреблением возгоняли, d_{20}^{20} 0,934, т. пл. 54°. Последнюю стадию очистки осуществляли на вакуумной установке (10^{-3} тор). Сополимеризацию проводили при 60° в присутствии ДАК с т. пл. 101,5—102,5°. Полученные сополимеры освобождали от непрореагировавших мономеров путем экстракции ацетоном. Состав сополимеров определяли из результатов элементного анализа. Для расчета констант сополимеризации использовали опыты, в которых глубина полимеризации не превышала 5—6 вес. % для системы МА-II и 3 вес. % для системы МА-I. Расчеты r_1 и r_2 проводили на ЭВМ БЭСМ-4 по предварительно найденным приближенным оценкам и с использованием итерационной процедуры последовательных приближений. ИК-спектры мономеров и сополимеров регистрировали на спектрометре UR-20; ДВЭ изучали в виде жидкой пленки, МА — в виде суспензии в вазелиновом масле. Значения пиковых интенсивностей полос поглощения определяли методом «базовой линии» и выражали в единицах оптической плотности. ПМР и УФ-спектры мономеров и их смесей снимали, используя в качестве растворителя циклогексан, при 20° на приборах «Varian-100/12» и «Spectrometer-201».

В УФ-спектрах смесей II и МА обнаруживается новая полоса поглощения со слабо выраженным максимумом в области 270 нм (рис. 1). Регистрируемая при этом оптическая плотность значительно отличается от вычисленной, исходя из собственного поглощения МА. Наблюдаемое поглощение, вероятно, обусловлено полосой межмолекулярного переноса заряда в образующемся комплексе донорно-акцепторного типа между МА и

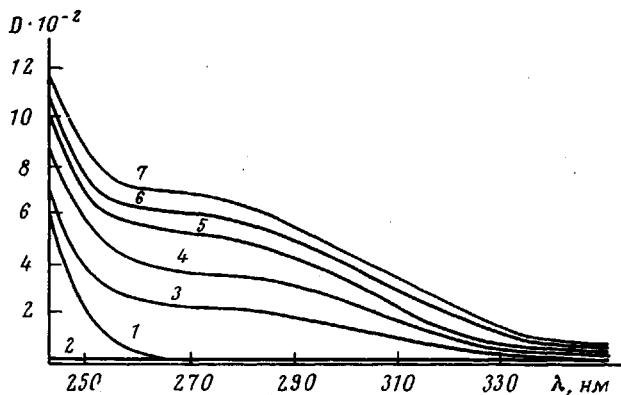


Рис. 1. УФ-спектры МА (1), II (2), смесей МА и II в циклогексане при $c_{\text{МА}} = 0,075 \text{ моль/л}$ и $c_{\text{II}} (\text{моль/л})$: 3 – 0,694, 4 – 2,187, 5 – 3,645, 6 – 4,445, 7 – 5,855

II. Состав комплекса, равный 1 : 1, определяли методом Старика и Бирбаша [3]; константу равновесия K_p по уравнению Кетелара [3, 4]: ее значение равно $0,46 \pm 0,03 \text{ л/моль}$. Комплексообразование I и МА изучали методом ПМР; получили значение K_p , равное $0,5 \pm 0,03 \text{ л/моль}$.

Из диаграмм составов сополимеров МА и II (рис. 2, а), полученных при разной глубине сополимеризации, видно, что соотношение звеньев

Таблица 1
Отношение пиковых интенсивностей полос поглощения 1780 и 1500 cm^{-1} в ИК-спектрах сополимеров МА и I

Состав исходной смеси, мол. %		Конверсия, %	D_{1780}^* D_{1500}	Состав исходной смеси, мол. %		Конверсия, %	D_{1780}^* D_{1500}
МА	I			МА	I		
7,14	92,86	16,9	0,94	75,80	24,20	19,8	1,07
24,93	75,07	17,7	0,94	80,18	19,82	26,4	1,09
27,68	72,32	39,5	0,98	89,39	10,61	40,8	1,09
28,92	71,08	40,4	1,00	89,39	10,61	40,8	1,09
50,18	49,82	30,3	1,06				

* 1780 cm^{-1} — полоса антисимметричных колебаний ангидридной группы в МА, 1500 cm^{-1} — полоса поглощения, характерная для бензольного кольца в I (рис. 3).

Таблица 2
Гель-хроматографические характеристики сетчатых сополимеров

Тип геля	Емкость по ацетону, г/г	Предел проницаемости	$V_0, \text{ мл}$	$V_H, \text{ мл}$	$V_M, \text{ мл}$	$V_T, \text{ мл}$
МА-II	0,6	400	74,0	61,0	6,7	6,3
МА-I	0,7	500	32,0	12,0	11,5	8,5
МА-I *	2,9	10 000	57,0	15,0	10,0	31,4

* Гель получен в присутствии разбавителя (ацетон+гептан).

Примечание. V_0 — общий объем колонки, заполненной гелем, V_H — исключенный объем, объем между частицами геля, V_T — внутренний объем геля, объем растворителя внутри гранул, V_M — объем матрицы геля.

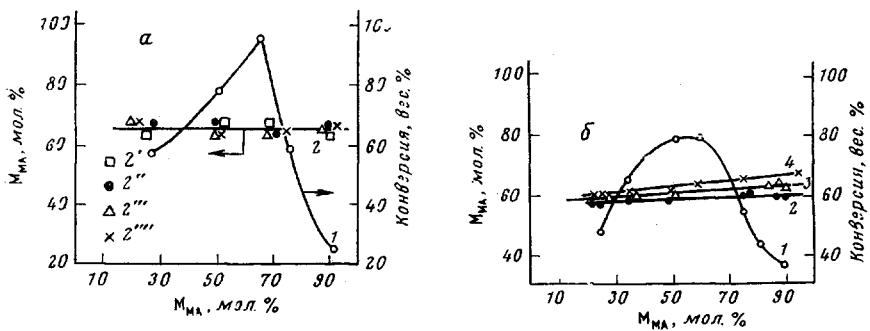


Рис. 2. Зависимость конверсии (1) и состава сополимеров (2–4) при сополимеризации МА с II (а) и I (б) от содержания МА в исходной смеси:
 а: 2' — полимеры выделены до точки гелеобразования, 2'' — в точке гелеобразования, 2''' — предельная степень превращения, 2''''' — полимеризация в отсутствие инициатора;
 б: 2 — до точки гелеобразования, 3 — в точке гелеобразования, 4 — предельная степень полимеризации

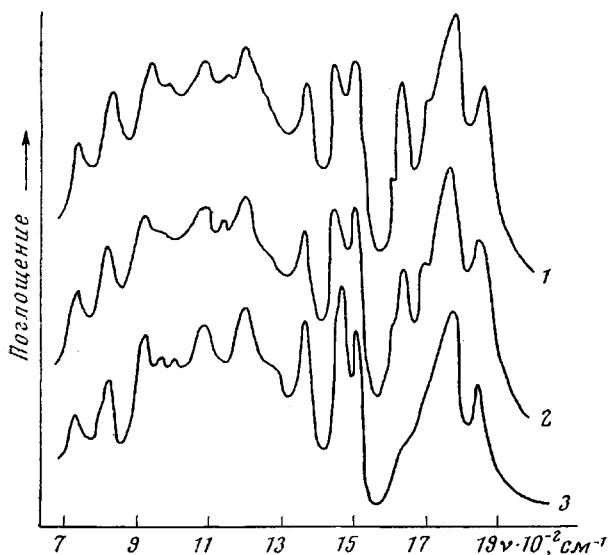


Рис. 3. ИК-спектры сополимеров I и МА, полученных:
 1 — в точке гелеобразования, 2 — при предельной конверсии
 (соотношение МА:И в мономерной смеси 1:1), 3 — при предельной конверсии в избытке МА

МА к звеньям II не отклоняется от 1,8 : 1. Соотношение звеньев МА и I изменяется от 1,3 : 1 до 2 : 1 с увеличением содержания МА в мономерной смеси (рис. 2, б). Наиболее высокая степень превращения для полимеров с II (рис. 2, а) достигнута при соотношении МА и II, равном 2 : 1, а для сополимеров с I — в интервале соотношений МА и ДВЭГ от 1,3 : 1 до 1,5 : 1 (рис. 2, б). Из табл. 1 также видно незначительное изменение составов сополимеров при изменении соотношения мономеров и глубины полимеризации.

Константы сополимеризации равны: $r_{\text{MA}}=0,14 \pm 0,037$, $r_{\text{II}}=0,01 \pm 0,003$ и $r_{\text{MA}}=0,165 \pm 0,061$, $r_{\text{I}}=0 \pm 0,07$.

Приведенные результаты свидетельствуют об образовании чередующихся сополимеров ДВЭ с МА. Сополимеры МА и ДВЭ нерастворимы, но способны набухать в органических растворителях: степень набухания их в ацетоне — 60–70%, в диоксане — 80–100%. Сополимеры МА и I имеют трехмерную регулярную структуру, так как звенья спивателя в полимер-

ной цепи чередуются со звеньями МА. Высокая плотность трехмерной структуры подтверждается данными ГПХ (табл. 2).

Продукты гидролиза сополимеров ДВЭ и МА представляют собой карбоксилсодержащие катиониты с СОЕ по 0,1н. раствору KOH 8–10 мг-экв/г и интересны как модельные матрицы, в которых звенья с парой карбоксильных групп регулярно чередуются со звеньями спивателя.

Иркутский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
27 I 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Калабина, Л. Я. Царик, Г. П. Манцивода, Авт. свид. 390109, 1972; Бюлл. изобретений, 1973, № 30.
2. А. В. Калабина, Л. Я. Царик, Л. А. Бодюх, Ю. К. Максутин, Высокомолек. соед., 7, 1758, 1965.
3. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений, «Химия», 1964.
4. П. Эндрюс, Р. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, «Мир», 1967.

УДК 541(64+14):547.514.74

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОПЕНТЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ

Яковлева М. К., Шейнкер А. П.,
Котин Е. Б., Абкин А. Д.

Синтез стереорегулярных полипентенамеров полимеризацией циклопентена с раскрытием цикла в присутствии галоидной соли вольфрама осуществляется, как правило, при добавлении алюминийорганического или другого соединения [1–3].

Нами установлено, что при облучении циклопентена ультрафиолетом наблюдается полимеризация с раскрытием цикла в присутствии одного лишь шестихлористого вольфрама. При этом в зависимости от условий проведения опыта может быть получен транс- или цис-полипентенамер [4].

Можно было предположить, что структура полимерной цепи определяется главным образом валентным состоянием переходного металла в реакционной системе. Данная работа посвящена выяснению влияния условий полимеризации на валентное состояние вольфрама и структуру образующегося полимера.

Шести- и пятихлористый вольфрам очищали от примесей нагреванием до 180–200° в вакууме. Циклопентен после осушки гидридом кальция выдерживали над щелочью, затем над шестихлористым вольфрамом и переконденсировали в вакууме. Хлористый этил освобождали от влаги вымораживанием при –78°, сушили гидридом кальция и выдерживали над щелочью.

Бензол криоскопический выдерживали над металлическим натрием и шестихлористым вольфрамом и переконденсировали в вакууме. Опыты по полимеризации проводили в кварцевых кюветах. Заполнение кювет исходными компонентами осуществляли в вакууме (10^{-3} – 10^{-5} torr) на цельнопаянной стеклянной установке. Облучение кювет ультрафиолетом производили на установках ДРШ-1000 и ДРШ-500 при 25°. Выход полимера определяли гравиметрически после удаления в вакууме непрореагированного мономера. Вязкость полимеров измеряли в четыреххлористом углероде при 30°.

Строение полимеров изучали с помощью ИК-спектроскопии. Для анализа полимера на содержание транс-звеньев использовали полосу поглощения при 980 cm^{-1} , цис-звеньев – при 1405 cm^{-1} [5].

УФ-спектры шестихлористого вольфрама в циклопентене и различных растворителях исследовали на спектрофотометре Beckman-Acta II. Для