

Таблица 2

**Температуры стеклования и размягчения однородных и смешанных ПК
на основе галогенсодержащих полициклических дифенолов**

ПК на основе	Содержание остатков дифено- лов в сополимере, мол. доли		T_c , °C	T. размягч., °C	ПК на основе	Содержание остатков дифено- лов в сополимере, мол. доли		T_c , °C	T. размягч., °C
	I (II)	диан (ДОФЦ) *				I (II)	диан (ДОФЦ) *		
Диана ДОФЦ	0	1	147	220–230	I+ДОФЦ	0,05	0,95	198	255–265
	0	1	187	250–260		0,25	0,75	238	275–285
	1	0	295	—		0,46	0,54	—	290–300
II	1	0	280	—	II+диан	0,16	0,84	166	265–275
	0,09	0,91	162	240–250		0,19	0,81	181	280–290
	0,16	0,84	190	260–270		0,59	0,41	249	—
I+диан	0,29	0,71	224	285–295					

* ДОФЦ — дифенилолциклогексан.

щиной 80–100 мкм при 20° в течение 16 суток составили 6–7%, в то время как ПК на основе диана разлагается практически полностью за 72 часа.

При увеличении содержания остатков галогенсодержащих полициклических дифенолов в смешанных ПК последние проявляют пониженную тенденцию к возгоранию под действием открытого пламени по сравнению с поликарбонатом на основе диана.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
14 XI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. О. В. Смирнова, С. Б. Ерофеева, Поликарбонаты, «Химия», 1976, стр. 241.
2. В. М. Гладышев, О. В. Смирнова, С. И. Максимов, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1974, вып. 80, стр. 92.
3. О. В. Смирнова, В. М. Гладышев, Поликонденсационные процессы и полимеры, Тезисы докладов Республиканской конференции по физикохимии полимеров, Изд-во КБГУ, Нальчик, 1976, стр. 235.
4. В. М. Гладышев, О. В. Смирнова, В. В. Коршак, С. И. Максимов, Тезисы докладов Республиканской конференции по физикохимии полимеров, Изд-во КБГУ, Нальчик, 1976.
5. В. М. Гладышев, Кандидатская диссертация, Москва, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1975.
6. О. В. Смирнова, Г. С. Колесников, А. К. Микитаев, Тахир Сальман, Высокомолек. соед., 49, 1989, 1967.
7. С. Б. Ерофеева, Кандидатская диссертация, Москва, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1964.

ИНИЦИИРОВАННАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТИЛЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Райда В. С., Винарская Г. П., Кряжев Ю. Г.

Радикальная полимеризация в присутствии инициаторов, являющаяся одним из самых распространенных методов полимеризации олефиновых мономеров, для ацетиленовых известна лишь на отдельных примерах [1]. Расширить границы данного метода может позволить активация тройной связи за счет донорно-акцепторного взаимодействия с каким-либо комплексообразователем (КО). При радикальной полимеризации олефи-

новых мономеров такой прием используется довольно широко [2, 3]. Возможность активации ненасыщенной связи за счет донорно-акцепторного взаимодействия показана и для ацетиленовых мономеров [4, 5]. Однако проведение инициированной радикальной полимеризации ацетиленовых мономеров в присутствии КО неизвестно. Для осуществления такого рода полимеризации в качестве КО перспективно, на наш взгляд, применение металлоорганических соединений, например оловоорганических, которые являются хорошими акцепторами по отношению к мономерам, содержащим O, N, S. В качестве таких мономеров нами использованы диметиоловый (ДМЭ) и диэтиловый (ДЭЭ) эфиры ацетилендикарбоновой кислоты.

Под действием классических инициаторов радикальных реакций — перекиси бензоила, ДАК, перекиси кумиля (ПК) — эфиры ацетилендикарбоновой кислоты не полимеризуются. Так, при нагревании ДМЭ в растворителе с 15 мол. % ПК при 120° с выходом 7% образуется смесь низкомолекулярных смолообразных продуктов с M_n не более 450. Из смеси с выходом 10% выделен идентифицированный по ИК- и ПМР-спектрам продукт присоединения двух радикалов ПК к молекуле ДМЭ, аналогичный наблюдаемому в [6].

Если полимеризацию ДМЭ и ДЭЭ проводить в присутствии таких оловоорганических соединений, как тетраэтилового (ТЭО) или тетрабутилового (ТБО), то под действием ПК при 120–170° образуются с хорошим выходом полимеры с $M_n=1000–1800$, обладающие типичными свойствами полисопряженных систем: они имеют коричневую или черную окраску, дают одиничный сигнал ЭПР ($10^{17}–10^{18}$ спин/г), в УФ-спектрах наблюдаются смещения полосы поглощения в длинноволновую область до 400–500 нм. Условия проведения полимеризации и состав полученных образцов представлены в таблице.

Условия полимеризации ДМЭ и ДЭЭ в присутствии оловоорганических соединений и состав полученных образцов

Образец, №	Мономер		Оловоорганическое соединение		Растворитель, мл	T, °C	Время, часы	Выход, вес. %	Найдено, % **		
	наименование	количество, моли	наименование	количество, моли					C	H	Sn
1	ДМЭ	0,0100	79,90	ТБО	0,0012	10	140	6	20	49,41	5,38
2	"	0,0100	75,81	"	0,0024	10	140	6	30	48,43	4,43
3	"	0,0100	70,37	"	0,0048	10	140	6	38	48,18	5,48
4	"	0,0100	76,29	"	0,0089	10	140	6	50	48,10	5,54
5	ДЭЭ	0,0100	74,07	"	0,0066	10	170	6	10	46,41	4,44
6	ДМЭ	0,0100	74,07	ТЭО	0,0100	10	120	7	14	46,78	5,48
7	"	0,0070	74,44	"	0,0068	7	130	7	40	45,70	5,16
8	"	0,0070	70,00	"	0,0034	10	130	7	30	50,31	5,24
9	"	0,0070	73,33	"	0,0017	10	130	7	25	54,19	5,87
10	"	0,0035	18,52	"	0,0034	7	130	6	12	50,44	6,51
11	"	0,0035	44,44	"	0,0034	7	130	6	24	43,71	5,45
12	"	0,0035	66,56	"	0,0034	7	130	6	44		15,62
13*	"	0,0070	74,44	"	0,0034	10	130	6	9		19,07
14	ДЭЭ	0,0059	74,07	"	0,0034	10	170	7	17	51,26	5,15
											9,80

* В присутствии 2 г этилапетата.

** Среднее из двух определений.

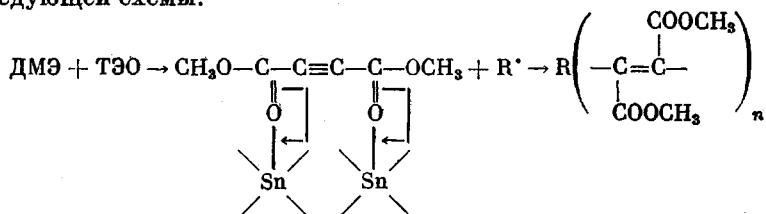
Спектральные данные указывают на наличие в образцах оловоорганических групп и монозамещенного бензольного кольца. В ИК-спектрах это полосы поглощения в области $500–550 \text{ cm}^{-1}$ (Sn—C-связь); $2900–2800 \text{ cm}^{-1}$ (связь C—H алифатических групп); $700–710$ и $740–750 \text{ cm}^{-1}$ (связь C—H монозамещенного ароматического кольца); в ПМР — мультиплет в области 8–9,5 м.д. τ, отвечающий резонансу протонов алкильных групп, связанных с атомом Sn, и линия в области 3 м.д. τ — резонанс ароматиче-

ских протонов. В остальном спектры идентичны полученным для продуктов термической полимеризации эфиров ацетилендикарбоновой кислоты [7].

По относительным интегральным интенсивностям резонансных линий в ПМР-спектрах, предполагая, что олово входит в состав полимеров в виде SnR_3 -групп, вычислено для образца 4 (таблица): С 48, Н 6, Sn 14%. Хорошее совпадение найденного и вычисленного составов указывает на то, что Sn входит в основном в виде групп SnR_3 .

Как видно из таблицы, на выход полимеров и их состав большое влияние оказывает соотношение оловоорганическое соединение : мономер. Увеличение этого соотношения приводит к увеличению выхода полимера, хотя значительная часть оловоорганического соединения после реакции может быть выделена в неизменном виде. Так, из образца 3 (таблица) после реакции выделено 80% ТБО. Это указывает на то, что ТБО здесь принимает участие в основном лишь в активации мономера. О наличии донорно-акцепторного взаимодействия мономера с оловоорганическим соединением свидетельствуют характерные изменения в ПМР-спектрах при смешении растворов компонентов. При смешении растворов ДМЭ и ТЭО резонансные линии протонов метильных групп ТЭО сдвигаются в сильное поле, а ДМЭ — в слабое (рисунок). Состав комплекса определен методом титрования и равен 1 : 2, что соответствует соотношению компонентов, при котором достигается максимальный выход полимера. О наличии донорно-акцепторного взаимодействия свидетельствует также тот факт, что добавка аналогичного мономеру, но неполимеризующегося донорного соединения — этилацетата (образец 15) резко уменьшает выход полимера.

Полученные данные позволяют представить процесс полимеризации в виде следующей схемы:

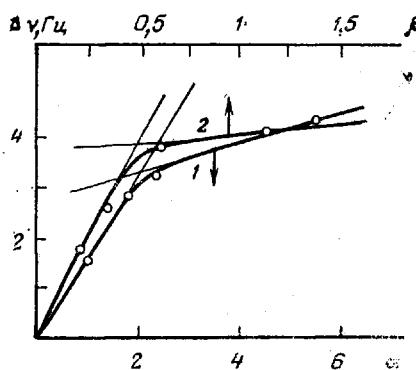


Донорно-акцепторное взаимодействие мономеров с оловоорганическим соединением приводит к перераспределению электронной плотности в молекуле мономера, что, очевидно, активирует ее и делает возможным раскрытие тройной связи под действием свободных радикалов инициатора.

Радикалы инициатора взаимодействуют с оловоорганическим соединением с образованием оловоорганических радикалов [8], которые далее могут участвовать либо в зарождении, либо в обрыве цепи и входить в состав полимера.

Для полимеризации ДМЭ под действием ПК в присутствии ТЭО определена кажущаяся энергия активации $E_a = 18,6 \text{ ккал/моль}$.

В присутствии ТЭО полимеризация ДМЭ на воздухе проходит частично и без инициатора. Так, при кипячении в ксилоле эквимольных количеств



Зависимость изменения химического сдвига резонансных линий протонов метильных групп ДМЭ (1) и ТЭО (2) от молярных соотношений компонентов α и β ($\alpha = \text{ТЭО}/\text{ДМЭ}$, $\beta = \text{ДМЭ}/\text{ТЭО}$)

ТЭО и ДМЭ в течение 5 час. выход полимера составляет 7 %. Инициирование полимеризации в данном случае может быть обусловлено радикалами, образующимися при окислении ТЭО [9].

Для полимеризации использовали свежеперегнанные, хроматографически чистые ДМЭ и ДЭЭ (5% SE-30 на хроматоне, колонка длиной 2 м, детектор по теплопроводности, 150°, хроматограф ЛХМ-8МД). ТЭО и ТБО тщательно очищали от примесей хлоридов олова встрахиванием со спиртовым КF.

Полимеризацию проводили в запаянных ампулах под аргоном в бензоле. Раствор полимера высаживали в гексан, переосаждали дважды из хлороформа в гексан.

НМР-спектры снимали на приборе BS-467C в растворах CCl_4 или CCl_3COOH с внутренним стандартом ГМДС, ИК-спектры на приборе UR-20 в таблетках из КВг.

Молекулярную массу определяли методом измерения теплового эффекта конденсации.

Институт химии
нефти СО АН СССР

Поступила в редакцию
22 XI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Чaucer, Ю. М. Родионов, В. М. Мисин, М. И. Черкашин, Успехи химии, 45, 695, 1976.
2. В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Сб. Химия и технология высокомолекулярных соединений, ВНИТИ, 1977, № 9, 56.
3. А. И. Праведников, С. Н. Новиков, Высокомолек. соед., A13, 1404, 1971.
4. В. С. Серебренников, Л. П. Стоцкая, Б. Э. Давыдов, IV Всесоюзная конференция по химии ацетилена, Алма-Ата, 1972, стр. 341.
5. А. Г. Смирнов, В. И. Климов, Е. И. Медведева, Т. Г. Прохорова, А. Г. Филимошкин, Ю. Г. Кряжев, Изв. СО АН СССР, серия химич., 1976, 127.
6. B. D. Baigrie, I. Brennan, G. G. Cadogan, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1, 1060, 1975.
7. Е. И. Медведева, Ю. Г. Кряжев, Т. Г. Ермакова, Л. А. Тагарова, Э. И. Бродская, И. С. Погуда, Высокомолек. соед., B16, 455, 1974.
8. K. Rubsamen, W. P. Neumann, R. Sommer, Chem. Ber., 102, 1290, 1969.
9. Ю. А. Александров, Б. А. Радиль, В. А. Шишунов, Ж. общ. химии, 37, 208, 1967.

УДК 541(11+64):539.2

ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА УПОРЯДОЧЕННОСТИ СОПОЛИМЕРНЫХ ПОЛИАРИЛАТОВ

*Соколова Д. Ф., Кудим Т. В., Соколов Л. Б.,
Жегалова Н. И., Журавлев Н. Д.*

Структурные особенности полиарилатов, как и других полимеров, имеют важное значение для переработки их в изделия и могут в определенной степени обуславливать специфику их свойств. Поэтому важна разработка методов оценки упорядоченности структуры сополимерных полиарилатов, поскольку для многих из них такие традиционные методы оценки структуры, как рентгеновские и термомеханические исследования, не дают необходимой информации. Однако достаточно простых количественных или полуколичественных методов оценки упорядоченности структуры сополимерных полиарилатов до сих пор описано не было.

Термохимический метод оценки упорядоченности структуры, основанный на определении теплот растворения полимеров разной структуры в специально подобранном растворителе, использованный ранее при исследовании ароматических полиамидов [1], для исследования полиарилатов не применялся. Это связано, по нашему мнению, с тем, что растворение малополярных полиарилатов в малополярных растворителях предопределяет малые значения теплот растворения, и следовательно, непригодность казалось бы этого метода к данным объектам.