

меризации ТДИ, в связи с быстрым прохождением реакции виден лишь остаточный процесс диэлектрической релаксации вблизи -60° (кривая 3). Исходя из этих данных, плечо кривой $\text{tg } \delta$ для ПТДИ при низких температурах (около -40°) можно интерпретировать как релаксационный переход, связанный с присутствием в полимере непрореагировавшего мономера ТДИ. Приближенная оценка остаточного количества ТДИ в сетке ПТДИ, проведенная путем сравнения значений факторов диэлектрических потерь исходной модельной композиции и рассматриваемого образца ПТДИ, соответствует 5–15 вес.% ТДИ в зависимости от температуры полимеризации образца.

Таким образом, на примере сетчатого полимера ПТДИ показано, что, используя результаты исследования диэлектрических переходов, можно сделать определенные заключения как о строении молекулярных цепей, входящих в сетчатую структуру, так и о наличии того или иного вида не связанных с сеткой низкомолекулярных соединений.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30 V 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, ред. С. Г. Энтелис, «Химия», 1968.
2. П. Райт, А. Камминг, Полиуретановые эластомеры, ред. Н. П. Апухтина, «Химия», 1973.
3. Наканиси, Койц, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, ред. А. А. Мальцева, «Мир», 1965.
4. Т. И. Борисова, В. Н. Чирков, Высокомолек. соед., A14, 1249, 1972.
5. Т. И. Борисова, В. Н. Чирков, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., A15, 2131, 1973.
6. Т. И. Борисова, В. Н. Чирков, Высокомолек. соед., A16, 2222, 1974.

УДК 541.64:547(665+514)

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С ИНДЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ТРИФТОРУКСУСНАЯ КИСЛОТА — АЦЕТАТ КОБАЛЬТА

Николаев А.Ф., Белогородская К.В., Бырдина Н.А.

В последние годы вновь усилилось внимание исследователей к изучению реакции сополимеризации циклопентадиена с различными винильными мономерами [1–3]. Циклопентадиен — дешевый мономер, который в количестве до 15% находится во фракции С₅ продуктов крекинга нефти и нефтепродуктов. Ранее было показано, что циклопентадиен образует сополимеры с инденом в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса [4]. Однако данные, количественно характеризующие этот процесс, в литературе отсутствуют.

Нами получены высокомолекулярные сополимеры циклопентадиена и индена в присутствии новой катализитической системы, состоящей из трифторуксусной кислоты и ацетата кобальта [5]. По механизму действия указанная катализитическая система относится к катионным катализаторам, но в отличие от катализаторов Фриделя — Крафтса ее использование обеспечивает получение высокомолекулярных сополимеров с высоким выходом и большой скоростью при нормальной температуре. В настоящей работе представлены результаты исследования сополимеризации указанных мономеров в 1,2-дихлорэтане.

Таблица 1

Состав реакционной смеси и полученных сополимеров ЦПД (M_1)
с инденом (M_2) при сополимеризации в растворе ДХЭ при 20°
в присутствии ТФУК – $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2$

Состав исходной смеси, мол. доли		Глубина полимеризации, %	Состав сополимера, мол. доли	
M_1	M_2		m_1	m_2
0,80	0,20	32,4	0,93	0,07
0,70	0,30	30,4	0,88	0,12
0,49	0,51	26,8	0,76	0,24
0,33	0,67	20,7	0,60	0,40
0,21	0,79	15,6	0,47	0,53
0,10	0,90	15,8	0,27	0,73

Таблица 2

Распределение звеньев в сополимерах

Типы последовательностей	Мольная доля элементов структуры при значениях M_1					
	0,80	0,70	0,49	0,33	0,21	0,10
$-M_1-$	0,0047	0,0120	0,0447	0,0918	0,1356	0,1478
$-M_1-M_1-$	0,0088	0,0212	0,0678	0,1130	0,1256	0,0784
$-M_1-M_1-M_1-$	0,0123	0,0281	0,0513	0,1043	0,0874	0,0312
$-M_1-M_1-M_1-M_1-$	0,0152	0,0331	0,0777	0,0856	0,0540	0,0101
$M_{1n}>4$	0,8881	0,7860	0,5195	0,2050	0,0678	0,0026
$-M_2-$	0,0619	0,0916	0,1417	0,1502	0,1209	0,0557
$-M_2-M_2-$	0,0084	0,0202	0,0656	0,1113	0,1262	0,0805
$-M_2-M_2-M_2-$	0,0008	0,0033	0,0213	0,0619	0,0987	0,0873
$-M_2-M_2-M_2-M_2-$	0,0001	0,0005	0,0065	0,0305	0,0687	0,0842
$M_{2n}>4$	–	0,1155	0,0040	0,0464	0,1156	0,4125

Циклопентадиен (ЦПД) получали термическим разложением дициклопентадиена по методике [6]. Дициклопентадиен (ДЦПД) (ГОСТ 12160-66) после сушки цеолитами дважды перегоняли в вакууме (15 тор) при 58° ; он имел т. пл. $32,2^\circ$ и n_D^{25} 1,5050. При нагревании ДЦПД при 180° начинается его разложение на циклопентадиен, который отгоняют и собирают фракцию, кипящую при $41-42^\circ$ (760 тор), в приемник или ампулы, помещенные в охладительную смесь ацетон – сухой лед. ЦПД имел чистоту 99,98% (из хроматографических данных), n_D^{20} 1,4448 и плотность при 20° 809,7 kg/m^3 .

Инден перегоняли под вакуумом, отбирая фракцию, кипящую при 62° (14 тор). Ее сушили прокаленной окисью бария и снова перегоняли, получая продукт с n_D^{25} 1,5740. Количество примесей (кумарон, инден), определенное хроматографически, $<0,02$ вес %.

Дихлорэтан (ДХЭ) очищали по общепринятой методике [7]. Содержание неидентифицированных примесей составляло 0,03%; n_D^{20} 1,4443.

Трифторуксусную кислоту (ТФУК) перегоняли, отбирая фракцию, кипящую при $71,8-72,2^\circ$. Содержание воды, определенное по методу Фишера – 0,02 вес %.

Безводный ацетат кобальта получали сушкой продажного препарата при 140° до постоянного веса.

Изучение сополимеризации мономеров при 20° проводили хроматографическим методом, определяя концентрацию непрореагировавших веществ методом внутреннего стандарта, в качестве которого использовали ДХЭ. Общий объем смеси мономеров во всех опытах составлял 2 мл, количество ДХЭ – 300 об. % от суммы мономеров, концентрации компонентов катализатора: ацетата кобальта – $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л, ТФУК – $9 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Отбор проб для хроматографирования осуществляли микрошприцем с ценой деления 0,25 мкл. Выход сополимеров определяли также гравиметрическим методом. Для этого в конце процесса содержимое сосуда выливали в избыток этанола, отделяли выпавший сополимер, сушили его в вакууме до постоянного веса и взвешивали. Расхождения между двумя описанными методами не превышали 5%. Во всех случаях проводили два параллельных опыта. Воспроизводимость результатов хроматографического анализа в параллельных опытах составляла 2–4%. Условия хроматографирования на хроматографе ХЛ-4: температура 150° , давление газа-носителя (гелий) 1,2 атм, скорость тока гелия 6,8 л/час. Неподвижная фаза – 15% ПЭГА на носителе «Resorb-W».

Расчет констант сополимеризации осуществляли «универсальным» методом [8] на цифровой ЭВМ «Odra-1013» по шести исходным соотношениям мономеров.

При хроматографическом изучении сополимеризации кинетические данные представляли в виде зависимости содержания непрореагировавших мономеров от времени сополимеризации (рис. 1). В ЭВМ вводили значения параметров, взятых с кривых рис. 1. Экспериментальные данные приведены в табл. 1.

Вычисленные значения констант сополимеризации ЦПД (M_1) и индена (M_2) составляют: $r_1=3,25\pm 0,1$; $r_2=0,29\pm 0,04$. Из значений констант сополимеризации следует, что ЦПД значительно активнее индена. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси имеет вид, представленный на рис. 2.

Исходя из величин констант сополимеризации, рассчитано внутримолекулярное распределение структур в полимерной цепи [9] (табл. 2). Как видно, при $M_1=0,90-0,49$ мол. доли полимерные цепи состоят преимущественно из звеньев M_1 ($M_{1n}>4$), беспорядочно чередующихся с мономерными единицами $-M_2-$. При дальнейшем увеличении доли индена в сополимере наблюдается тенденция к чередованию мономерных звеньев. Так, при $M_1=0,21$ мол. доли, когда мольное отношение звеньев ЦПД и индена в сополимере составляло 0,47:0,53, т. е. было близко к эквимольному, на долю правильно чередующихся структур $-M_1-$ и $-M_2-$ приходилось соответственно 13,5 и 12% всего количества сополимерных звеньев. Кроме мономерных единиц $-M_1-$ и $-M_2-$ полимер (при $M_1=0,21$ мол. доли)

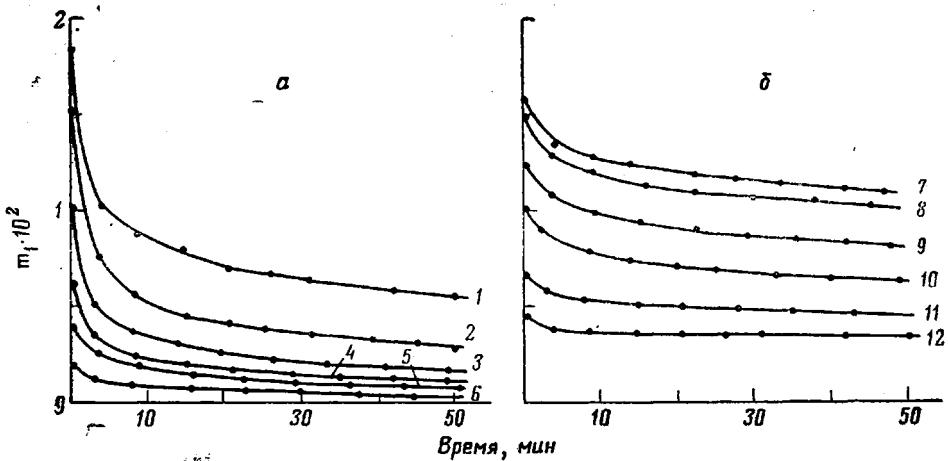


Рис. 1. Зависимость числа молей непрореагированного ЦПД (а) и индена (б) от времени сополимеризации при M_1^- (ЦПД)=0,80 (1); 0,70 (2); 0,49 (3); 0,33 (4); 0,21 (5); 0,10 (6) и M_2^- (инден)=0,90 (7); 0,79 (8); 0,67 (9); 0,51 (10); 0,30 (11); 0,20 (12)

содержит значительные количества ди- и тримерных звеньев обоих мономеров. Дальнейшее понижение значения M_1 приводит к увеличению в сополимере доли структурных единиц $-M_1-$ и мономерных звеньев $M_{2n}>4$. Таким образом, можно ожидать, что рассматриваемые сополимеры (например при $M_1=0,80$ и $0,21$) будут заметно различаться по свойствам.

Сополимеры ЦПД с инденом хорошо растворяются в хлорированных и ароматических углеводородах и не растворяются в спиртах, эфирах, ацетоне и алифатических углеводородах. Полученным сополимерам может быть присдана следующая структура:

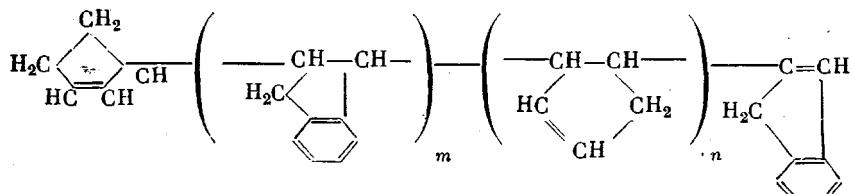


Таблица 3

Некоторые свойства сополимеров ЦПД с инденом

Свойства	Содержание индена в сополимере, мол. %					
	5	13	30	45	60	78
T_c , °C	30	34	62	83	104	137
Температура размягчения по Вика, °C	72	80	86	110	118	156
Твердость, MPa	54	76	130	—	—	—

Известно, что полициклопентадиен очень быстро присоединяет кислород из воздуха и переходит в нерастворимое состояние. Сополимеры с большим содержанием ЦПД также чувствительны к воздействию кислорода воздуха (рис. 3). Превращение на 100% соответствует поглощению

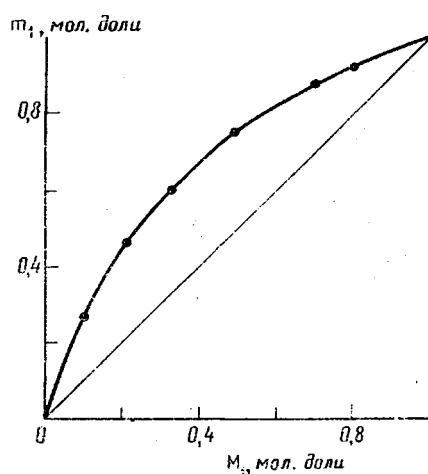


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси. M_1 и m_1 – содержание ЦПД в исходной смеси и сополимере соответственно

Рис. 3. Зависимость поглощения кислорода сополимерами ЦПД и индена от времени. Содержание ЦПД в сополимере, мол. доли: 1 – 0,96; 2 – 0,92; 3 – 0,87; 4 – 0,70 (сополимеры в виде порошка в тонком слое выдерживали на воздухе при комнатной температуре)

одной молекулы кислорода каждым элементарным звеном ЦПД в сополимере. Однако добавление антиоксидантов, используемых в производстве и применении синтетических каучуков и пластических масс, например 2,6-ди-трет.бутил-4-метилфенола («Алкофен БП»), в количестве 2% предотвращает окисление.

Некоторые свойства синтезированных сополимеров приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что введение индена в цепь гомополимера ЦПД приводит к значительному повышению твердости, температуры размягчения и стекловидного состояния. Сополимеры с содержанием индена до 45 мол. % дают хорошие пленочные покрытия.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
2 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Imanishi, K. Hara, S. Kohjiya, S. Okamura, J. Macromolec. Sci., A2, 1423, 1968.
2. G. Heublein, O. Barth, J. prakt. Chem., 316, 649, 1974.
3. S. Kohjiya, K. Nakamura, S. Yamashita, Angew. Makromolek. Chemie, 27, 189, 1972.

4. P. Sigwalt, J. Polymer Sci., 52, 15, 1961.
5. A. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Н. А. Бырдина, В. В. Лапытко, Авт. свид. 600149, 1976; Бюлл. изобретений, 1978, № 12, 101.
6. Сб. Синтез органических препаратов, под ред. Б. А. Казанского, т. 4, Изд-во иностр. лит., 1953, стр. 565.
7. A. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Д. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
8. К. А. Макаров, Г. М. Томашевская, Е. М. Дынькин, А. Ф. Николаев, Высокомолек. соед., А13, 2734, 1971.
9. А. М. Гиндик, А. Б. Абкин, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 56, 177, 1947.

УДК 541.64:543.422.4

ИНФРАКРАСНЫЙ ДИХРОИЗМ В ПОЛИИМИДАХ С МАЛЫМ СОДЕРЖАНИЕМ АМИДОКИСЛОТНЫХ ЗВЕНЬЕВ

Красовский А. Н., Калниньш К. К., Жоров Б. С.

Для полииимидов характерно содержание небольших количеств амидокислотных звеньев (в промышленных образцах до 6–8%) [1], влияние которых на физические и термомеханические свойства полииимидных материалов еще недостаточно изучено. Настоящая работа касается одной из

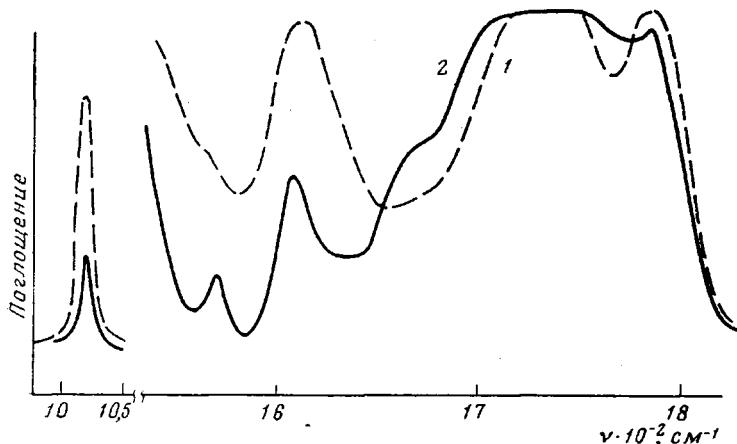


Рис. 1. ИК-спектр одноосноориентированной пленки ПИ ($v=2$) в поляризованном свете: электрический вектор параллелен (1) и перпендикулярен (2) направлению вытяжки

сторон этой проблемы, а именно конформационного поведения амидокислотных звеньев при ориентационной вытяжке полимера. В отличие от растворов низкомолекулярных соединений, где основным фактором, контролирующим конформационное равновесие, является температура, для полимеров в блочном состоянии необходимо рассматривать ряд дополнительных факторов, например таких, как предыстория образца (температура обработки, механическая нагрузка). С этой точки зрения изучение замороженных структур в полимерах полезно не только для понимания процесса ориентации макроцепи, но и дает некоторое представление о состоянии дефектных структур.

В данной работе изучены пленки промышленных образцов полииимида на основе пиромеллитового диангидрида и диаминодифенилового эфира толщиной 20–30 μm , подвергнутые одноосной вытяжке при 380° со скоростью 250 $\text{мм}/\text{мин}$. ИК-спектры