

5. В. П. Сичкарь, С. Э. Вайсберг, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., Б12, 508, 1970.
6. В. С. Воищев, О. В. Колников, Т. А. Гордина, Б. В. Котов, Б. И. Сажин, Б. И. Михантьев, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., Б16, 295, 1974.
7. Б. С. Яковлев, Г. Ф. Новиков, Intern. J. Radiat Phys. Chem., 7, 679, 1975.
8. Б. С. Яковлев, Г. Ф. Новиков, Физика твердого тела, 17, 3070, 1975.
9. У. Такай, К. Мори, Т. Мизутани, М. Иеда, Japan. J. Appl. Phys., 16, 1937, 1977.

УДК 541.64:537.525.72

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРА $\alpha$ , $\beta$ -ДИФТОР- $\beta$ -ХЛОРВИНИЛТИОФЕНА, ПОЛУЧЕННОГО В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ

*Старостина Т. А., Гильман А. Б., Шифрина Р. Р.,  
Рыбакова Л. Ф., Колотыркин В. М.*

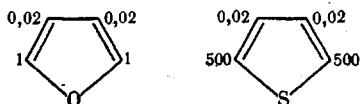
Ранее было показано, что  $\alpha$ , $\beta$ -дифтор- $\beta$ -хлорзамещенные стиролы неактивны в условиях радикальной полимеризации [1]: не удалось получить полимер ни в массе, ни в эмульсии, ни в растворе. Синтезированный нами  $\alpha$ , $\beta$ -дифтор- $\beta$ -хлорвинилтиофен (ДФХВТ) [2] является более реакционноспособным соединением, содержащим галоген, активный в реакциях поликонденсации. Однако при воздействии фениллития или тиениллития удалось получить только олигомер, содержащий 5–15 мономерных звеньев. Молекулярная масса была определена методом парофазной осмометрии на приборе «Перкин – Эльмер» (растворитель толуол). Продукты поликонденсации — темно-коричневые порошки, плохо растворимые в основных органических соединениях. Отмыкку олигомеров от лигативных солей проводили по ранее разработанной нами методике [3]. Выделенный с помощью экстракции (растворитель метанол) пентамер изучали методами ИК- и УФ-спектроскопии, регистрацию ИК-спектров проводили с помощью спектрофотометра «Перкин – Эльмер-580», а УФ-спектров — «Перкин – Эльмер-450».

В УФ-спектре поглощения пентамера (раствор в гексане) наблюдали полосу поглощения с максимумом 390 нм. Сильный батохромный сдвиг по сравнению с мономером ( $\lambda_{\text{макс}}=274$  нм) свидетельствует об увеличении цепи сопряжения. На основании изучения ИК-спектров удалось сделать некоторые предположения о механизме этого процесса. На рис. 1 представлены ИК-спектры пентамера и мономера ДФХВТ. При образовании олигомера сильно уменьшались интенсивности полос поглощения 1680  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к валентным колебаниям связи C=C, а также и самый интенсивный в спектре дублет 1170–1180  $\text{см}^{-1}$ , относящийся к валентным колебаниям C—F при двойной связи. В спектре олигомера появлялись полоса 1600  $\text{см}^{-1}$  и очень интенсивная полоса в области 1000–1100  $\text{см}^{-1}$ , последняя соответствовала колебаниям C—F для монофторзамещенной двойной связи. Все изменения в ИК-спектре свидетельствовали об отщеплении галогена в винильной группе. Индуктивное воздействие галогенов на двойную связь при этом уменьшалось, что проявлялось в уменьшении полосы поглощения при 1680  $\text{см}^{-1}$ . Интенсивная полоса в спектре мономера у 700  $\text{см}^{-1}$  (внеплоскостные колебания связи C—H в монозамещенном тиофеновом кольце) в спектре олигомера уменьшалась, одновременно возрастала полоса поглощения у 815  $\text{см}^{-1}$  (внеплоскостные колебания связи C—H при 2,5-дизамещении тиофенового кольца). Следует заметить, что другие полосы, характеризующие тиофеновое кольцо, а именно 3100  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания C—H), 1350 и 1435  $\text{см}^{-1}$  (колебания C—C кольца) оставались в спектре олигомера.

Таким образом, все сказанное выше позволяет сделать вывод о том, что соединение нескольких молекул мономера сопровождается отщепле-

нием водорода в положении 4 или 5 тиофенового кольца и галогена боковой цепи.

Возможность участия в реакции именно  $\alpha$ -атома водорода предполагалась, исходя из сравнительных данных по дейтерообмену для  $\alpha$ - и  $\beta$ -атомов тиофена и фурана. Эти величины [4] для растворов в диметилсульфоксиде при действии третбутилата калия представляены ниже (константу скорости обмена  $\alpha$ -атома дейтерия в фуране полагали равной единице). Скорость обмена  $\alpha$ -атомов в тиофене в  $\sim 25\ 000$  раз больше, чем  $\beta$ -атомов, что подтверждает предположение о поликонденсации в положении 5.



Пользуясь пентамером как моделью, мы пытались изучить механизм образования полимера ДФХВТ в тлеющем разряде [5] с помощью мето-

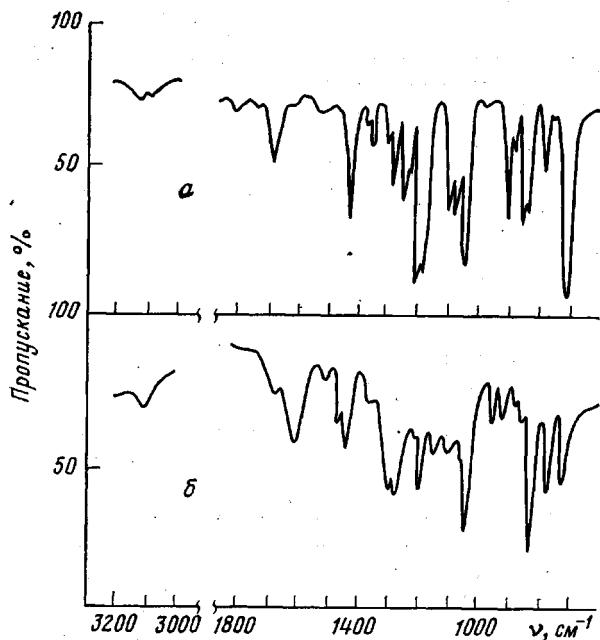


Рис. 1. ИК-спектры мономера (а) и пентамера ДФХВТ (б)

да, описанного нами в работе [2]. Полученные полимеры представляли собой темно-коричневые порошки, практически не растворимые в обычных растворителях, что связано с образованием сильно поперечноспицовых структур [5]. Было интересно сравнить скорости полимеризации в разряде для некоторых галоидзамещенных мономеров (таблица).

Приведенные данные свидетельствуют о том, что кинетические закономерности не связаны, по-видимому, с особенностями группы  $\text{CF}=\text{CFCI}$ , поскольку скорости полимеризации для всех рассмотренных соединений, кроме ДФХВТ, лежат в пределах 80–135 А/с. Имеющиеся в литературе сообщения [7] об относительно высоких скоростях полимеризации хлорзамещенных производных этилена по сравнению с этиленом не дают возможности в полной мере объяснить аномальную величину скорости полимеризации ДФХВТ в разряде. По-видимому, столь высокие скорости образования полимера могут быть связаны также и с различной подвиж-

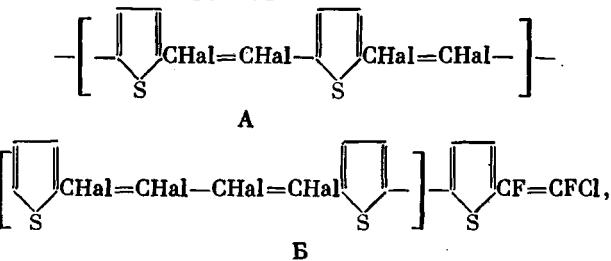
ностью водородов в тиофеновом кольце, о чем уже говорилось выше. Вероятно, именно комбинация подвижного  $\alpha$ -атома водорода кольца и атома галогена в винильной группе приводит к столь высокой скорости полимеризации ДФХВТ в разряде.

Идентификацию полимера, полученного в тлеющем разряде, проводили с помощью ИК-спектроскопии. В качестве подложек при получении полимера использовали электроды из стали марки Ст. 3, полиэтилена толщиной 100 мкм и этилен-пропиленовой резины (СКЭП) толщиной 1,5 мм. Полимер снимали с подложки, запрессовывали в таблетке с КВг либо суспендировали в вазелиновом масле. При использовании СКЭП и полиэтилена ИК-спектры получали с помощью метода многократного нарушенного полного внутреннего отражения [8]. Изменения, наблюдае-

**Скорость полимеризации некоторых ароматических и гетероциклических фторхлорвинилзамещенных соединений в разряде**

Мономер	Скорость полимеризации, $\text{A}/\text{s}$	Литература
	96	[6]
	81	[6]
	135	[6]
	~2000	[2]

мые в ИК-спектрах полимера, были аналогичны изменениям, обнаруженным нами при исследовании олигомера. Однако в отличие от полимера, полученного на металле, в ИК-спектрах полимеров, полученных на СКЭПе и полиэтилене, были обнаружены полосы поглощения, относящиеся к мономеру. Захваченный мономер присутствует, по-видимому, в полимере во всех случаях, однако концентрация его мала для того, чтобы мономер был зафиксирован с помощью метода ИК-спектроскопии. Можно предположить два механизма полимеризации на металле и диэлектрике, приводящих соответственно к структурам А и Б



где Hal—F или Cl.

Во втором случае присутствие мономерных звеньев на концах цепей и вызывало, по-видимому, представление о наличии незаполимеризованшегося мономера. Термостойкость полимера ДФХВТ, полученного в разряде, была исследована с помощью дериватографа системы «Паулик —

Эрдеи» (Венгрия), нагревание проводили со скоростью 5–6 град/мин, навеска 50 мг (рис. 2). Из данных потерь веса (рис. 2, а) видно, что полимер достаточно устойчив по отношению к термоокислительной деструкции (при 600° потеря в весе составляла не более 45%). Заметим для сравнения, что для политиениленсульфидов в аналогичных условиях потеря веса была 70% [9]. Изучение ИК-спектров полимеров ДФХВТ, подвергнутых термодеструкции, было проведено для образцов, нагретых до температур, соответствующих точкам перегиба кривой ДТА (рис. 2, б). Эндотермический эффект при ~100° не отражался в ИК-спектре. По-видимому, это было связано с выделением некоторого количества мономера, захваченного в процессе полимеризации. Экзотермический эффект

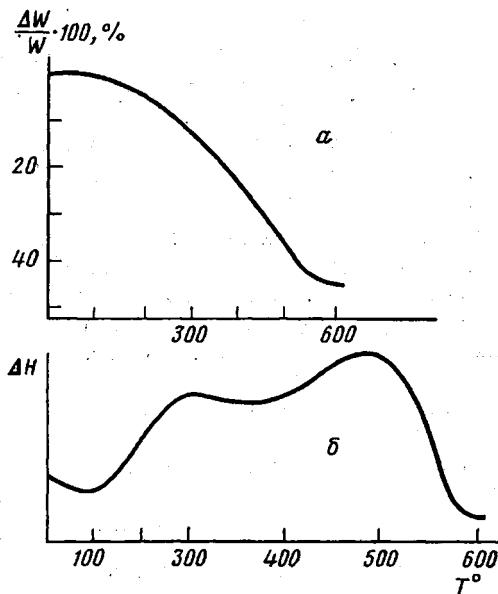


Рис. 2. Данные термогравиметрического анализа полимера ДФХВТ, полученного в разряде: а – убыль веса полимера в зависимости от температуры, б – термограмма

с максимумом при 300° можно объяснить разрывом двойных связей и исчезновением полос поглощения, относящихся к галогензамещенной винильной группе. Второй экзотермический пик (при ~500°) связан с деструкцией тиофенового кольца, однако связи С–F сохранились и спектр был близок к спектру фторированного полиэтилена [10].

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
31 VII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Горшкова, Кандидатская диссертация, Ленинградский политехнический ин-т им. Ленсовета, 1971.
2. Л. Ф. Рыбакова, А. Б. Гильман, Т. А. Старостина, З. А. Смирнова, А. Ф. Докукина, В. М. Колотыркин, Высокомолек. соед., Б21, 403, 1979.
3. Л. Ф. Рыбакова, Кандидатская диссертация, Москва, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1967.
4. А. Г. Камрад, Кандидатская диссертация, Рига, Ин-т органической химии АН ЛатвССР, 1966.
5. В. М. Колотыркин, А. Б. Гильман, А. К. Цапук, Успехи химии, 36, 1380, 1967.
6. А. Б. Гильман, Л. Ф. Рыбакова, В. М. Колотыркин, Р. С. Сорокина, Г. А. Григорьев, К. А. Кочешков, Труды международного симпозиума по макромолекулярной химии, т. 3, «Наука», 1978, стр. 148.

7. H. Kobayashi, M. Shen, A. Bell, J. Macromol. Sci., A8, 1345, 1974.
  8. А. Б. Гильман, А. А. Хан, Р. Р. Шифрина, В. М. Колотыркин, В. Т. Козлов, В. А. Орлов, Высокомолек. соед., Б21, 220, 1979.
  9. М. Г. Воронков, Л. К. Халиуллин, В. З. Анненкова, Л. Ж. Антоних, Л. М. Камкина, Э. Н. Дерягина, Т. И. Вакульская, Докл. АН СССР, 228, 1341, 1976.
  10. Инфракрасные спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ, «Химия», под ред. В. М. Чулоновского, 1969, стр. 51.
- 

УДК 541.64:546.821

## ВЛИЯНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА НА ИНИЦИРОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

**Сукин А. В., Булатов М. А., Кононенко В. И.,  
Митрофанов Б. В., Швейкин Г. П.**

Создание композиционных полимерных материалов путем полимеризации в присутствии наполнителя требует изучения влияния наполнителя на полимеризационный процесс. В данной работе исследовано влияние твердых наполнителей — тугоплавких соединений титана: карбида, нитрида, карбонитрида и оксикарбонитрида титана, а также оксидов  $TiO_2$  и  $TiO$ , которые могут использоваться в качестве дисперсно-упрочняющей фазы при создании композиций с особыми свойствами. Ранее было показано, что растворимые соединения титана существенно влияют на процесс радикальной полимеризации, взаимодействуя с инициатором [1]. Поэтому в данной работе исследовано влияние твердых соединений титана преимущественно на стадию инициирования.

Стирол, *n*-бензохинон и инициаторы: гидроперекись кумола (ГПК), перекись бензоила (ПБ) и ДАК очищали обычными методами. Карбид  $TiC_{0,98}$ , нитрид  $TiN_{0,35}$ , оксид  $TiO_{1,02}$  получали высокотемпературным взаимодействием металлического титана с углеродом, азотом и  $TiO_2$  соответственно. Твердые растворы  $TiC_{0,5}N_{0,5}$ ,  $TiC_{0,5}\cdot N_{0,33}O_{0,38}$  получали спеканием в вакууме соответствующих количеств карбида, нитрида и оксида титана [2]. Суммарное содержание примесей Fe, Ni, Co, Si, W в образцах не превышало 0,5 вес.%. В кинетических измерениях использовали порошки соединений титана с дисперсностью 15–25 мкм и удельной поверхностью 0,5–1,0 м<sup>2</sup>/г.

Скорость полимеризации  $v_p$  и скорость распада инициатора  $v_{\text{расп}}$  в растворе бромбензола определяли калориметрическими методами. Скорость инициирования  $v_i$  определяли методом добавки ингибитора *n*-бензохинона, стехиометрический коэффициент принял равным 1,26 [3]. В кювету калориметра [4] засыпали 0,8–1,5 г исследуемого порошка, добавляли 2%-ный раствор инициатора в стироле (или в бромбензоле) в количестве, достаточном для полного смачивания всей поверхности порошка (~0,2 г, при этом средняя толщина слоя жидкости составляла 0,2 мкм), герметично закрывали кювету и записывали кривую скорости полимеризации [4] или скорости распада инициатора [5].

В таблице приведены скорости распада инициаторов и параметры инициирования полимеризации стирола в присутствии исследуемых соединений титана. Данные таблицы показывают, что особенно сильное влияние соединения титана оказывают на распад ГПК:  $v_{\text{расп}}$  и  $v_i$  резко возрастают в присутствии всех соединений, эффективность инициирования  $f$  при этом снижается. Скорость распада ПБ остается практически постоянной, за исключением случая с карбонитридом титана, когда  $v_{\text{расп}}$  возрастает в 3,6 раза, эффективность инициирования ПБ в присутствии всех добавок, как и при распаде ГПК, оказывается значительно ниже.

При распаде ДАК добавки соединений титана не оказывают влияния ни на скорость распада, ни на эффективность инициирования, исключение составляет лишь  $TiO_2$ , увеличивающая  $v_{\text{расп}}$  на 44%.