

течения $E=7,6$ ккал/моль (31,80 кДж/моль). Это же значение E было получено независимо [10].

Таким образом, комбинация полученных в настоящей работе численных значений кинетических и вискозиметрических констант отвечает выведенным соотношениям (формулы (4)–(9)), что может свидетельствовать о справедливости выбранной макрокинетической схемы по отношению к основной части процесса синтеза полисульфона вплоть до получения конечного продукта и возможности практического применения полученных в настоящей работе реокинетических выражений для поликонденсационных процессов. Таким образом, при соответствующей обработке экспериментальных данных реокинетический анализ поликонденсационных процессов синтеза полимеров дает информацию не только об изменении вязкостных свойств реакционных систем, но и может использоваться как метод изучения макрокинетических закономерностей реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Куличихин С. Г., Иванова С. Л., Корчагина М. А., Малкин А. Я. Докл. АН СССР, 1978, т. 243, № 3, с. 700.
2. Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Иванова С. Л., Корчагина М. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 165.
3. Куличихин С. Г., Малкин А. Я. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2093.
4. Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Фролов В. Г., Демина М. И. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 4, с. 753.
5. Коршак В. В., Фрунзе Т. М. Синтетические гетероцепные полиамиды. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
6. Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972.
7. Соколов Л. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М.: Химия, 1979.
8. Malkin A. Ya. Polymer. Engng Sci., 1980, v. 20, № 15, p. 1035.
9. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
10. Куличихин С. Г., Кожина В. А., Болотина Л. М., Малкин А. Я. В кн.: Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. М.: НИИТЭХим, 1981, № 7, с. 19.
11. Коршак В. В., Сторожук И. П., Микитаев А. К. В кн.: Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик: Кабардино-Балкарский гос. ун-т, 1976, с. 40.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
13.II.1981

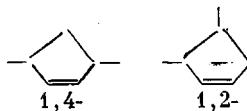
УДК 541.64:547.514.72

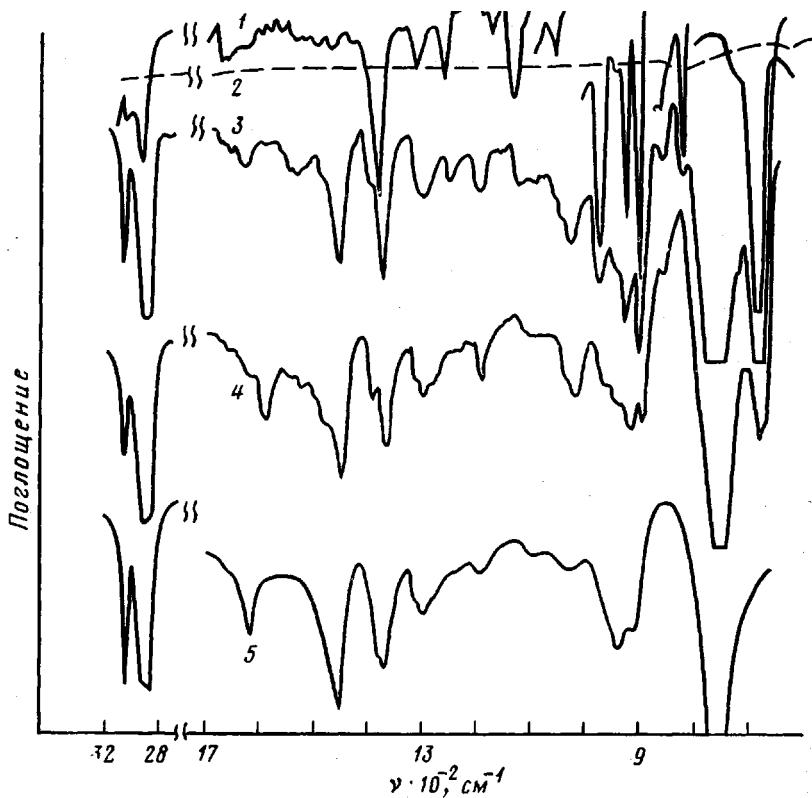
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА, КАТАЛИЗИРУЕМОЙ $TiCl_4$, В ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ 77–165 К

Сергеев Г. Б., Комаров В. С.

В настоящее время большой интерес вызывают исследования реакции в твердой фазе при низких температурах [1, 2]. Для развития этих исследований необходимо расширение круга систем, обладающих активностью в столь необычных условиях. Интересен в этом отношении цикlopентадиен – вещество, находящее все большее применение в исследованиях реакционной способности и в промышленном синтезе [3, 4].

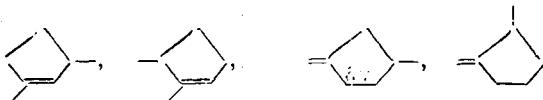
В работе [5] показано, что при понижении температуры полимеризации цикlopентадиена до 195 К образуется полимер, содержащий только 1,2- и 1,4-фрагменты





ИК-спектры исходных циклопентадиена (1) и $TiCl_4$ (2), их смесей, полученных совместной конденсацией реагентов при соотношении циклопентадиен: $TiCl_4 = 1:1$ (3, 4), а также полицикlopентадиена (5) при 77 (1–3), 160 К (4). Спектр 5 взят из работы [5]

Повышение температуры реакции приводит к резкому уменьшению регулярности полимера, дополнительно появляются фрагменты типа



В этой связи представляло интерес провести полимеризацию циклопентадиена при возможно более низких температурах.

Полимеризацию мономера исследовали методом низкотемпературной ИК-спектроскопии, как описано в работе [6]. Спектры снимали на ИК-спектрометре «Джаско» при разрешении 5 cm^{-1} . Циклопентадиен получали перегонкой димера, отбирали фракцию с $T_{\text{кип}} = 315\text{--}316\text{ K}$, $n_D^{20} 1,4445$ (лит. данные $n_D^{20} 1,4446$ [7]). Четыреххлористый титан использовали марки х.ч., предварительно освобождая от HCl 6–7-кратной откачкой на вакуумной установке при давлении 10^{-3} ГПа .

Исходные вещества напыляли при 10^{-3} ГПа со скоростью $10^{16}\text{ молекул}/\text{с} \cdot \text{см}^2$ на охлаждаемую жидким азотом медную полированную поверхность в соотношении от эквимольного до трехкратного избытка циклопентадиена. За 5–10 мин образуется прозрачная пленка толщиной 4–8 мкм.

На рисунке приведены ИК-спектры чистых циклопентадиена и $TiCl_4$, а также их смеси. Из рисунка видно, что совместное напыление диена и кислоты Льюиса сопровождается изменениями в ИК-спектре образца уже при 77 К. Появились полосы поглощения при 760, 1450 и 3000 cm^{-1} . Из литературы известно, что эти полосы и такое соотношение их интенсивностей характерно для полицикlopентадиена (спектр 5) [5, 8]. Полученный при 77 К спектр соответствует сумме двух спектров: исходного

цикlopентадиена и его полимера. $TiCl_4$ в исследованной области, как видно из спектра 2, не дает заметного поглощения. Напыленный образец имеет красно-коричневый цвет, который присущ поликлопентадиену в присутствии $TiCl$ [5]. Следует отметить, что во время конденсации веществ, как показывает расчет, температура на поверхности пленки не превышает 77 К, столкновения молекул в газовой фазе не происходит.

Таким образом, в работе обнаружена возможность полимеризации цикlopентадиена при совместной конденсации с $TiCl_4$ на поверхность, находящуюся при 77 К. Степень превращения при этом $\sim 50\%$. Важно, что реакция наблюдается только во время напыления компонентов. Выдерживание образца после напыления при той же температуре в течение длительного времени (100 мин) не приводит к дальнейшим изменениям в спектре.

Полученные данные не позволяют сделать однозначный вывод об условиях полимеризации при конденсации вещества. С одной стороны, образование полимера может происходить в твердой фазе при 77 К, а с другой стороны, возможно, что полимеризация происходит в момент соударения молекул диена с поверхностью конденсации, когда их подвижность еще не потеряна.

Нагревание образца приводит к дальнейшему протеканию реакции при температурах 90–165 К (спектр 4).

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев Г. Б., Батюк В. А. Криохимия. М.: Химия, 1978.
2. Криохимия. Пер. с англ. под ред. Сергеева Г. Б. М.: Мир, 1979.
3. Smith R. L., Norman O. S., Stilling M. R. Tetrahedron, 1978, v. 34, № 9, p. 1381.
4. Cohen H., Rae J. A., Buckley D. J. Rubber Chem. and Technol., 1976, v. 49, № 4, p. 967.
5. Chuji Aso, Toyoki Kunitake, Yoschikazu Ishimoto. J. Polymer Sci., A-1, 1968, v. 6, № 5, p. 1163.
6. Переев П. А., Ямпольский В. И., Серебрянников Л. В., Мальцев А. А. Приборы и техника эксперимента, 1974, № 6, с. 210.
7. Справочник химика/Под ред. Никольского Б. Н. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Химия, 1967.
8. Bonin M. A., Busler W. R., Williams E. J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, № 2, p. 199.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
18.II.1981

УДК 541.64:537.52:66.088

О ВЛИЯНИИ МАТЕРИАЛА ПОДЛОЖКИ НА РОСТ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ

Гильман А. Б., Тузов Л. С., Колотыркин В. М.,
Помапов В. К.

Известно, что в плазме тлеющего разряда можно осаждать пленки полимеров на подложках различной природы [1]: на металлах, стекле, кремниевых пластинках, кристаллах $NaCl$, резине и т. п. Однако специальных исследований по влиянию материала подложки на скорости роста и структуру образующихся пленок не проводилось. В то же время ранее было показано, что в процессе полимеризации под действием пучка электронов с энергией $(4-16,8) \cdot 10^{-19}$ Дж в парах силиконового масла ВКЖ-94Б наблюдали различные скорости образования полимеров на поверхности теллура и его сплава с кадмием [2]. Для электронного пучка большей энергии на подложках из серебра, стали, меди, никеля, платины, стекла и кристаллах $NaCl$ не было обнаружено никакой зависимости скорости роста пленок полимера от материала подложки [3, 4].