

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ АЛКЕНИЛЦИКЛОПРОПИЛКАРБИНОЛОВ С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

Гулиев А. М., Гулиев К. Г.

Ранее было показано, что некоторые производные винилциклопропана в радикальных условиях претерпевают полимеризацию по двухстадийному изомеризационному механизму, в результате которой образуются макромолекулы линейной структуры [1–3].

В настоящей работе исследована свободнорадикальная сополимеризация метиловых эфиров 1-винил-(I), 1-винил-1-метил-(II), 1-изопропенил-(III) и 1-изопропенил-1-метил-циклопропилкарбинола (IV) [4] с малеиновым ангидридом (V).

Из производных винилциклопропана в процессе сополимеризации до нашего исследования были использованы гемдихлорзамещенные алкенилциклопропаны [5, 6].

Сополимеризацию осуществляли в стеклянных ампулах при 70° в присутствии ДАК в бензоле. Полученные сополимеры — белые порошки, хорошо растворимые в большинстве органических растворителей и нерастворимые в ароматических углеводородах. Структура полученных сополимеров была установлена на основании данных спектрального анализа.

В ИК-спектрах всех сополимеров имеются полосы поглощения при 1765 и 1845 см⁻¹, характеризующие наличие ангидридной группы. Полоса поглощения в области 960–970 см⁻¹ относится к *транс*-двойной связи. В то же время в спектрах отсутствуют полосы поглощения для валентных колебаний связи С=C (1640–1645 см⁻¹) и скелетных колебаний трехуглеродного цикла (1020–1040 см⁻¹), имеющиеся в исходной молекуле мономеров.

Данные ПМР-спектров (табл. 1) показывают, что сополимеризация соединений I–IV с мономером V протекает с одновременным раскрытием двойной связи и трехчленного цикла.

Исследование зависимости состава сополимеров от состава исходной мономерной смеси показало, что в широком диапазоне изменений состава мономерной смеси состав сополимеров остается постоянным и близким к эквимольному. Вычисленные значения констант сополимеризации соответствуют 0,017–0,080, что подтверждает образование сополимеров с чередующейся структурой.

Чередующийся характер сополимеризации связан либо с образованием в процессе комплекса с переносом заряда (КПЗ), либо с механизмом перекрестного роста сомономеров [7]. Для выяснения этого мы исследовали возможность образования комплексов методом ПМР-спектроскопии.

Таблица 1

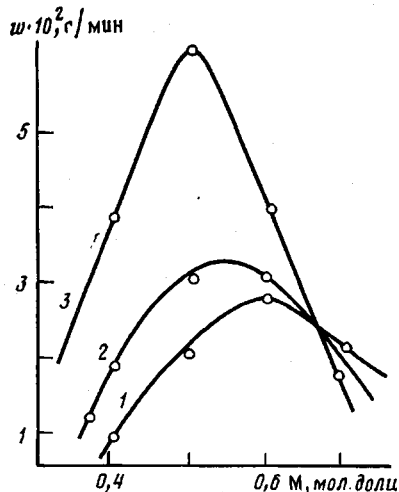
Данные ПМР-спектра сополимеров соединений I–IV
с малеиновым ангидридом

Сополимер на основе	Хим. сдвиги протонов групп * δ, м. д.			
	CH ₂ -C=C	CH ₂ -C=C	CH ₂ OCH ₂	CH=CH
I	1,80–2,05	—	3,10; 3,30	6,0
II	1,85–1,95	1,70	3,20; 3,28	5,80
III	1,85–1,95	1,70	3,20; 3,28	5,80
IV	1,75–2,0	1,75; 1,80	3,25; 3,30	—

* Хим. сдвиги протонов малеинового ангидрида проявляются при δ = 7,1 м. д.

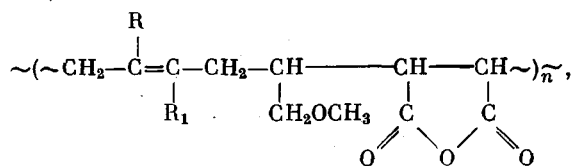
Однако найденные значения константы комплексообразования слишком малы, что, по-видимому, исключает участие мономерного комплекса на стадии роста цепи ($K=0,03-0,04$ л/моль). Следовательно, возможно, что стадия роста макроцепи предшествует стадия комплексообразования свободного донорного или акцепторного сомономера с растущим концом макрорадикала.

На рисунке приведены зависимости начальных скоростей сополимеризации от мольной доли мономеров I и V в мономерной смеси (общую концентрацию мономеров варьировали от 0,952 до 3,808 моль/л). Как видно, начальная скорость сополимеризации не достигает максимального значения при относительно низких значениях общей концентрации мономеров, где соотношение мономеров в исходной смеси эквимолярно (в этом случае концентрация КПЗ максимальна). Максимум скорости сополимеризации сдвинут в сторону большей концентрации соединений V. Это означает, что механизм гомополимеризации КПЗ на основе мономеров не реализуется, а процесс протекает с одновременным участием свободных мономеров. Следовательно, при более низкой суммарной концентрации мономеров (0,952 моль/л) реакция протекает преимущественно через перекрестное взаимодействие растущих макрорадикалов с мономерами, в то время как с увеличением общей концентрации мономеров возрастает доля участия КПЗ в процессе сополимеризации.



Зависимость скорости сополимеризации от состава мономерной смеси и суммарной концентрации мономеров I и V: $[M]_0=0,952$ (1), 1,904 (2) и 3,808 моль/л (3)

Таким образом, полученные сополимеры содержат в своем составе реакционноспособные ангидридные группы и двойные связи и имеют следующую структуру:



где R и R' = H или CH₃.

Исследование методом динамического ТГА показало, что все сополимеры проявляют относительно низкую термостабильность. При 200° потери

Таблица 2

Данные ТГА сополимеров

T°	Потери веса (%) для сополимеров на основе			
	I	II	III	IV
100	3	2	1	0
150	11	9	5	3
200	22	20	11	6
250	38	32	22	10
300	58	52	39	25

веса составляют 20–25%. Выше 200° наблюдается резкое возрастание потери веса. При 300° наблюдается потеря веса выше 50%.

Из значений величин потери веса, приведенных в табл. 2, видно, что накопление метильных групп у внутренней двойной связи несколько повышает термостойкость сополимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лишанский И. С., Зак А. Г., Гулиев А. М., Фомина О. С., Хачатуров А. С. Докл. АН СССР, 1966, т. 170, № 5, с. 1084.
2. Лишанский И. С., Виноградова Н. Д., Гулиев А. М., Зак А. Г., Зязгина А. Б., Кольцов А. И., Фомина О. С., Хачатуров А. С. Синтез, структура и свойства полимеров. Л.: Наука, 1970, с. 35.
3. Гулиев А. М., Лишанский И. С. Азерб. хим. журн., 1973, № 4, с. 68.
4. Гулиев А. М., Лишанский И. С., Гулиев К. Г., Сафаралиева Г. М. Азерб. хим. журн., 1976, № 6, с. 73.
5. Takahashi T. J. Polymer Sci. A-1, 1970, v. 8, № 3, p. 617.
6. Takahashi T. J. Polymer Sci. A-1, 1970, v. 8, № 3, p. 739.
7. Смирнов А. И., Дерябина Г. И., Петрова Т. Л., Георгиев Г. С., Голубев В. Б., Зубов В. П. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 2, с. 407.

Институт хлорорганического
синтеза АН АзССР

Поступила в редакцию
31.X.1984

УДК 541.64:535.3:539.3

МЕХАНООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕНА

*Гриценко А. Е., Бызова В. В., Николаев В. Я.,
Вилесова М. С., Мухин В. Е., Сапрыкина Н. Н.*

Пленки поли-*n*-ксилилена (ППК) используют в качестве электроизоляционных и защитных покрытий [1]. Технологические характеристики пленок ППК существенно зависят от условий их получения и термообработки. Однако свойства ППК на молекулярном уровне изучены слабо из-за его плохой растворимости [1].

В настоящей работе исследуются свойства тонких пленок ППК методом двойного лучепреломления и торсионного маятника.

Исследовали тонкие пленки, полученные путем полимеризации из газовой фазы. В качестве исходного соединения использован ди-*n*-ксилилен, подвергнутый вакуумной очистке. Температура плавления фракций мономера, примененных в синтезе ППК, 244–245°. Синтез осуществляли при следующих условиях. Мономер, помещенный в зону возгонки лабораторной установки, сублимировали при 180° и в условиях динамического вакуума 0,1 мм рт. ст. транспортировали в зону пиролиза, которая представляет собой кварцевую трубку диаметром 20 и длиной 600 мм. При 600±50° происходил распад мономера на реакционноспособные фрагменты. Попадая в зону полимеризации, они конденсировались на термостатируемой при 14° стальной подложке или на стекле.

В работе исследованы свойства приповерхностных слоев в пленках ППК методом измерения двойного лучепреломления Δn в зависимости от угла падения i света на пленку [2, 3]. Величину Δn измеряли визуально с использованием полутеневого компенсатора Брейса [4]. Ориентацию пленки относительно оптической оси установки осуществляли при помощи лимба с приспособлением для фиксации пленки. При этом ось вращения лимба совпадала с плоскостью пленки и составляла угол 90° с оптической осью установки.

В работе исследована температурная зависимость коэффициента фотоупругости e , равного Δn , отнесенного к действующему напряжению $\varepsilon = \Delta n / \sigma$. Для определения e лимб заменяли блоком, состоящим из термокамеры и растягивающего устройства.

Температурную зависимость тангенса механических потерь $\text{tg} \Delta$ измеряли методом свободных затухающих колебаний с использованием торсионного маятника [5].