

## РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-ВИНИЛ-2-АЦЕТОКСИМЕТИЛЦИКЛОПРОПАНА

Гулиев А. М., Рамазанов Г. А., Гулиев М. Ф.,  
Гасанова С. С.

Известно, что винилциклоопаны (ВЦП) в присутствии радикальных инициаторов полимеризуются по двустадийному изомеризационному механизму, причем реакция по кинетическим закономерностям несколько отличается от обычных реакций полимеризации винильных мономеров [1–3]. Установлено, что в тех случаях, когда ВЦП содержат в качестве заместителя у  $C_2$ -атома трехчленного цикла функциональные группы с  $\pi$ -электронной системой, полимеризация их протекает по механизму 1,5-присоединения.

Интересно рассмотреть возможность полимеризации ВЦП, содержащих заместители алифатического характера.

В настоящей работе в качестве исходного мономера для полимеризации был использован 1-ванил-2-ацетоксиметилциклоопан (АВЦП).

АВЦП, синтезированный по методике [4], представляет собой смесь *цис*- и *транс*-изомеров в соотношении 35 : 65. Чистота синтезированного мономера 99,9% (ГЖХ-анализ).

Полимеризацию проводили в растворе в бензоле ампульным методом при 70° в присутствии ДАК (1%). Выход 65%,  $[\eta]=0,12$  дL/g.

Кинетику гомополимеризации изучали дилатометрическим методом.

ПМР-спектры снимали на приборе «TESLA» BS-487B (рабочая частота 80 МГц, внутренний стандарт гексаметилдисилоксан, растворитель хлороформ).

Сопоставление ИК-спектров мономера и полимера, полученного на его основе, показывает, что основными звенями макромолекулярной цепи являются линейные структуры, образующиеся в результате одновременного раскрытия двойной связи и трехчленного цикла. Наряду с перегруппированными звеньями в цепи макромолекул образуются также и звенья с циклопропановыми кольцами в качестве боковых групп. О наличии линейных структурных звеньев в цепи макромолекул свидетельствует исчезновение полос поглощения в областях 900–1000, 1640–1650  $\text{см}^{-1}$  (деформационные и валентные колебания винильных групп), имеющихся в исходных молекулах мономера, и появление полос поглощения в областях 970 и 1400  $\text{см}^{-1}$  (*транс*- и *цис*-конфигурации внутренних двойных связей). Наличие в спектре полимера полосы поглощения в области 1030  $\text{см}^{-1}$  соответствует скелетным колебаниям трехчленного цикла, что указывает на протекание полимеризации также и в положении 1, 2.

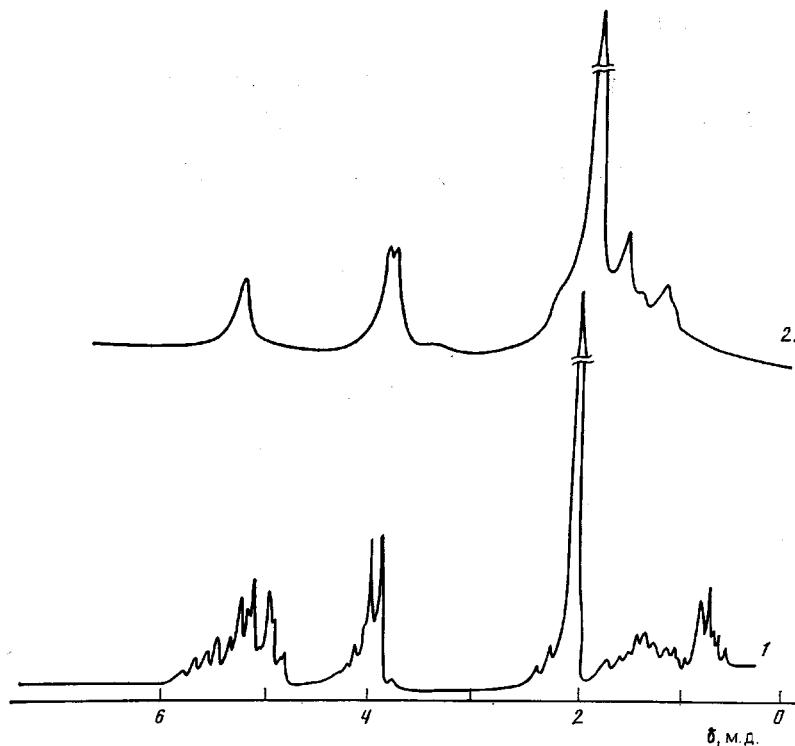
Циклонейную структуру образующихся полимеров подтверждают также ПМР-спектры, откуда видно, что все полимеры состоят из звеньев типа 1,5 и 1,2 (рисунок). Об этом свидетельствует появление резонансных поглощений, отвечающих протонам двойной связи ( $\delta=5,10$ –5,50 м. д.) и трехчленного цикла ( $\delta=0,75$ –1,2 м. д.).

Для выявления основных закономерностей радикальной полимеризации АВЦП была изучена кинетика процесса.

На основании полученных для начальных стадий полимеризации данных, где почти во всех сериях опыта установлена линейная зависимость конверсии от времени, найдены порядки реакции по мономеру и инициатору.

Полученные результаты приводят к выражению для общей скорости полимеризации

$$v=k[M]^{0,72}[I]^{0,52}$$

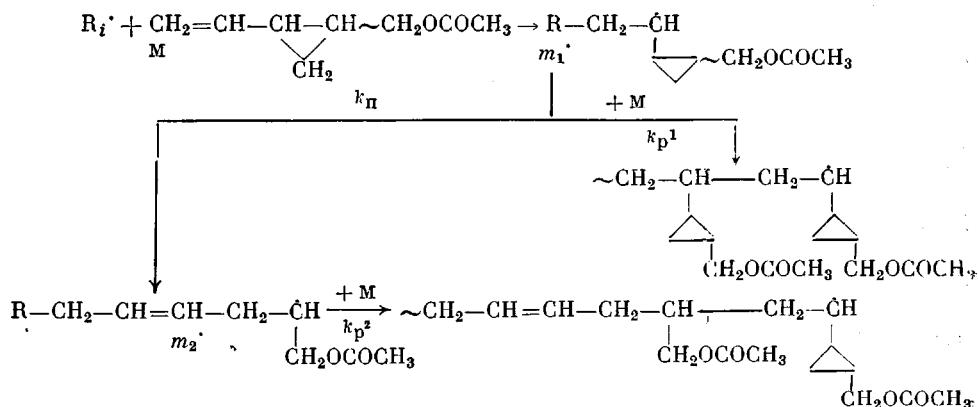


ПМР-спектр АВЦП (1) и полимера, полученного на его основе (2)

Порядок реакции по инициатору при инициировании реакции ДАК указывает на бимолекулярный обрыв растущих макромолекулярных цепей. Значение порядка реакции по мономеру, меньшее единицы, объясняется аналогично работе [5], наличием в системе двух разных типов растущих радикалов.

Энергия активации полимеризации соответствует  $6,21 \cdot 10^4$  Дж/моль.

При полимеризации АВЦП наряду с перергруппированными звеньями в цепи макромолекул наблюдается и образование звеньев, содержащих циклопропановые кольца. Это означает, что кроме 1,5-полимеризации протекает и процесс по типу 1,2-полимеризации



В случае полимеризации метоксиметилзамещенных винилциклопропанов [5] было установлено, что доля линейных  $f_l$  и циклопропансо-

**Зависимость состава полимера от концентрации АВЦП при различных температурах**

T, K	[M], моль/л	$f_{\text{ц}}$	$f_{\text{л}}$	$\frac{1}{f_{\text{л}}}$ , (моль доли) $^{-1}$	$k_{\text{p}}^{\text{1}}/k_{\text{п}}$	$r_{\text{п}}$ , моль/л
		моль доли				
333	1,4	0,21	0,79	1,27	0,12	8,33
	2,32	0,275	0,725	1,38		
	3,5	0,33	0,67	1,49		
343	1,4	0,19	0,81	1,23	0,065	15,38
	2,32	0,225	0,775	1,29		
	3,5	0,275	0,725	1,38		
353	1,4	0,17	0,83	1,21	0,043	23,26
	2,32	0,19	0,81	1,24		
	3,5	0,20	0,80	1,25		

ддерживающих  $f_{\text{ц}}$  структурных звеньев выражается уравнениями

$$f_{\text{ц}} = 1 - \frac{r_{\text{п}}}{r_{\text{п}} + [M]} \quad (1)$$

$$f_{\text{л}} = 1 - f_{\text{ц}} = \frac{r_{\text{п}}}{r_{\text{п}} + [M]} \quad (2)$$

$$\frac{1}{f_{\text{л}}} = 1 + \frac{[M]}{r_{\text{п}}}, \quad (3)$$

где  $r_{\text{п}} = k_{\text{п}}/k_{\text{p}}^{\text{1}}$ .

Если полимерные цепи достаточно длинны, состав полимера можно оценить при определении мольной доли звеньев с циклопропановым кольцом  $f_{\text{ц}}$  или же мольной доли звеньев с линейной структурой  $f_{\text{л}}$ . Вычисленные на основе полученных экспериментальных результатов (по непредельности и по данным ПМР-спектров) значения для  $f_{\text{ц}}$  и  $f_{\text{л}}$ , а также  $1/f_{\text{л}}$  представлены в таблице.

Найденное значение для  $r_{\text{п}}$  означает, что  $k_{\text{п}} > k_{\text{p}}^{\text{1}}$ , и согласуется со структурой цепи полимеров. Таким образом, в результате конкурирующих реакций — мономолекулярной перегруппировки и межмолекулярного роста цепи образуются полимеры, содержащие как насыщенные с боковыми циклопропановыми группами, так и ненасыщенные линейные структуры, причем значения для  $r_{\text{п}}$  показывают, что элементарные звенья с линейной структурой преобладают.

С целью определения активационных параметров полимеризации была изучена температурная зависимость констант перегруппировки  $r_{\text{п}}$ . Полученные результаты приведены в таблице.

Согласно теории активированного комплекса, константа перегруппировки может быть выражена следующим образом [6]:

$$r_{\text{п}} = \exp \left[ \frac{\Delta S_{\text{п}}^{\neq} - \Delta S_{\text{p}}^{\neq}}{R} \right] \exp \left[ - \frac{E_{\text{п}}^{\neq} - E_{\text{p}}^{\neq}}{RT} \right],$$

где  $E_{\text{п}}^{\neq}$  и  $E_{\text{p}}^{\neq}$  — энергия активации реакций роста и перегруппировки соответственно,  $\Delta S_{\text{п}}^{\neq}$  и  $\Delta S_{\text{p}}^{\neq}$  — соответствующие энтропии активации. Расчеты показывают, что  $E_{\text{п}}^{\neq} - E_{\text{p}}^{\neq} = -4,94 \cdot 10^3$  Дж/моль,  $\Delta S_{\text{п}}^{\neq} - \Delta S_{\text{p}}^{\neq} = -166,26$  Дж/моль·град.

Оценка разности между  $E_{\text{п}}^{\neq}$  и  $E_{\text{p}}^{\neq}$  показывает, что реакция перегруппировки требует меньшую энергию активации, чем реакция присоединения, т. е. роста. Следовательно, высокое содержание перегруппированных структурных единиц в полимерах обусловлено прежде всего различием в энергиях активации  $\Delta E_{\text{п}}^{\neq}$  и  $\Delta E_{\text{p}}^{\neq}$ , хотя разница в энтропиях активации  $\Delta S_{\text{п}}^{\neq}$  и  $\Delta S_{\text{p}}^{\neq}$  также играет определенную роль.

Уменьшение свободной энергии при полимеризации вызвано раскрытием трехчленного цикла и соответственно высвобождением энергии напряжения циклопропанового кольца, соответствующей 83,74 Дж/моль [7].

Таким образом, полученные результаты подтверждают, что высокое содержание линейных структурных единиц в продуктах свободнорадикальной полимеризации АВЦП связано энергетическими (в первую очередь) и энтропийными эффектами, благоприятствующими перегруппировке.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лишанский И. С., Зак А. Г., Жеребецкая Е. Ш., Хачатуров А. С. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 9. С. 1895.
2. Гулиев А. М., Лишанский И. С. // Азерб. хим. журн. 1973. № 4. С. 68.
3. Мустафаева Ц. Д., Гулиев А. М., Бабаханов Р. А., Кулиев К. Г. // Азерб. хим. журн. 1982. № 5. С. 69.
4. Гулиев А. М., Лишанский И. С., Сулейманов Т. Н., Султанов Ф. М. // Азерб. хим. журн. 1975. № 3. С. 14.
5. Гулиев А. М., Гулиев К. Г., Лишанский И. С. // Азерб. хим. журн. 1980. № 1. С. 119.
6. Багдасарян Х. С. Теория радикальной полимеризации. 2-е изд. М., 1966. 300 с.
7. Menesby J. R., Gordon A. S. // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. № 4. P. 825.

Институт хлорорганического синтеза  
АН АзССР

Поступила в редакцию  
29.X.1986

УДК 541.64:543.42

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОЛИИМИДОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Антонова Т. А., Щукарев А. В., Тот А., Бертоти И.,  
Грибанов А. В., Сазанов Ю. Н., Секей Т.

Высокотемпературное воздействие на полимерные материалы представляет собой весьма сложный физико-химический процесс, первую стадию которого в литературе принято называть карбонизацией. При исследовании полииimidов, являющихся к настоящему времени одними из наиболее термостойких полимеров, этот процесс обычно рассматривается как деструкционный, т. е. ведущий к разрушению основной химической структуры и проходящий с выделением летучих продуктов. Реже обсуждается другой подход, в котором воздействие высоких температур на полииimidы представляется как начальный этап сложного процесса образования стеклоуглерода. Известно, что для получения путем пиролиза стеклоуглерода уже использовались различные материалы [1, 2]. Однако способность термостойкого полииимид ПМ (на основе пиromеллитового диангидрида и диаминодифенилового эфира) при пиролизе давать стеклоуглерод обнаружена сравнительно недавно [3]. К настоящему моменту уже имеются работы по описанию такого превращения [4]. Кинетика выделения основных продуктов распада в зависимости от температуры указывает на то, что главные деструкционные процессы происходят в интервале температур 550–650°. Отметим, что температурная область, в которой протекает карбонизация полииимида ПМ, расположена выше, чем у исследованных ранее полимеров. Однако состав, время выхода, интенсивность выделения газообразных продуктов являются скорее косвенным свидетельством существенной перестройки исходного полимерного материала под воздействием тепла.

Прямые структурные исследования карбонизованных остатков на разных стадиях пиролиза до настоящего времени затруднялись как сложностью системы, так и отсутствием надежных методов. Использо-