

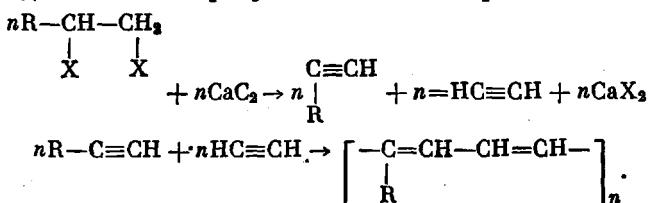
УДК 541.64+678.76

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИВИНИЛЕНОВ РЕАКЦИЕЙ
ДИБРОМЭТИЛБЕНЗОЛА С КАРБИДОМ КАЛЬЦИЯ**

Я. М. Паушкин, Ю. Я. Марков

Недавно одним из авторов был предложен новый метод получения поливиниленов по реакции дегидрогалоидполимеризации, проводимой с окисью кальция при 200—300° [1, 2]. В настоящей работе авторы заменили окись кальция его карбидом.

При взаимодействии карбида кальция с дигалоидпроизводными при температуре от 200 до 300° при атмосферном и повышенном давлениях происходит отщепление галоидводородной кислоты [3], которая вытесняет ацетилен из карбида кальция. Образующиеся мономеры, ацетилен и его производные сополимеризуются в момент образования



Новый метод синтеза поливиниленов был детально исследован на примере взаимодействия α , β -дибромэтилбензола с CaC_2 при 200—400°. α , β -Дибромэтилбензол был получен бромированием стирола [4, 5].

CaC_2 для синтеза брали в виде порошка с размером частиц 0,05—0,1 мм. Синтез полимеров проводили в автоклаве емкостью 50 мл. Методика синтеза и выделения полученных полимеров аналогична методике, описанной в работах [1, 2].

Было подробно исследовано влияние условий проведения реакции на выход полимера. Максимальный выход полимера был получен при молярном соотношении CaC_2 дибромид — 2 : 1 и продолжительности реакции 4 часа. Повышение температуры не приводило к значительному увеличению выхода полимера, но резко понижало выход растворимой в бензole фракции полимера (рис. 1).

Дальнейшим развитием наших исследований реакции карбида кальция и α , β -бромэтилбензола явилось проведение этой реакции в колбе с мешалкой и обратным холодильником при нормальном давлении. Реакцию проводили при 200° и молярном соотношении CaC_2 : дибромид — 2 : 1. Наибольший выход полимера был получен при продолжительности реакции, равной 4-м часам (58—60%). В этих же условиях наблюдался наибольший выход растворимой фракции полимера (80—90% от общего количества полимера). Одновременно с этим наблюдалось выделение незначительного количества газообразных продуктов реакции, которые, как показали исследования, состояли из ацетилена и бромистого водорода.

Растворимая фракция полимера — порошок желто-коричневого цвета — является смесью олигомерных поливинилов с молекулярным весом 400—1200. Они хорошо растворимы в бензole, CCl_4 и др. В спектре ЭПР

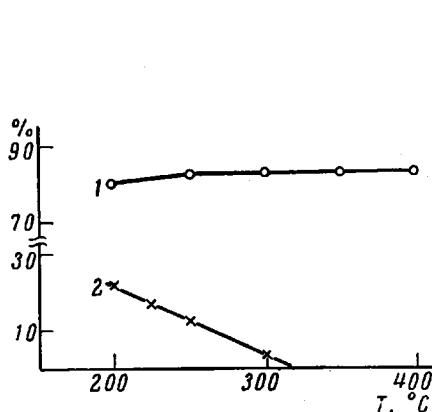


Рис. 1

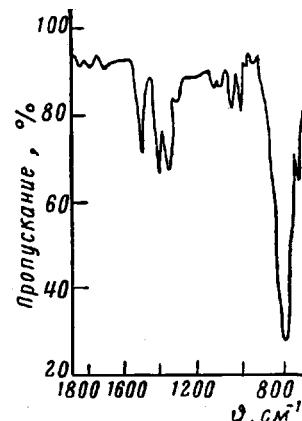


Рис. 2

Рис. 1. Влияние температуры реакции на выход полимера:
1 — общий выход полимера, % от теории; 2 — содержание в полимере растворимой фракции, %

Рис. 2. ИК-спектр полученных олигомеров

растворимой фракции полимера наблюдается узкий сигнал с концентрацией спинов в 1 г вещества 10^{17} (см. таблицу).

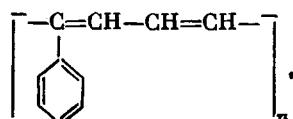
Для полученных олигомеров был снят ИК-спектр в растворе в CCl_4 (рис. 2).

Свойства полимеров *

Опыт, №	Темпера-тура, °C	Давление, ат	Время, часы	Фракция полимера	Найдено, %***		Мол. вес	Число спинов в 1 г
					C	H		
1	200	5	4	Растворимая Нерастворимая	93,81 94,53	6,19 5,47	530	$1,9 \cdot 10^{17}$
2	250	10	4	Растворимая Нерастворимая	93,85 94,51	6,15 5,49	650	$2,3 \cdot 10^{17}$
3	300	16	4	Растворимая Нерастворимая	93,78 94,60	6,22 5,40	800	$1,8 \cdot 10^{18}$
4**	200	1	4	Растворимая Нерастворимая	93,16	6,84	1160	$2,5 \cdot 10^{18}$

* Электропроводность $\lg \sigma_{300} = -6$; $E = 0,27$ з. ** Опыт 4 проводили в колбе с мешалкой при нормальном давлении. *** Вычислено, %: С 93,81; Н 6,39.

В спектре наблюдается интенсивная полоса поглощения в области 1600 cm^{-1} . Вероятно, полученные олигомерные поливинилены имеют следующее строение:



где $n = 3-10$.

Нерастворимая фракция полимеров — черный порошок с характерным блеском, неплавкий до 500° . В ИК-спектре этой фракции наблюдается рост поглощения в области $1000-1700 \text{ cm}^{-1}$, что говорит о спицовой структуре

полимера. Была измерена электропроводность одного из образцов нерас-творимой фракции полученных полимеров. Измерения проводили в вакууме; полимер был запрессован в таблетку диаметром 4 мм и толщиной 2 мм. Было найдено, что $\lg \sigma_{300} = -6$, а $E = 0,27$ эв.

Выводы

1. Предложен новый метод синтеза поливиниленов реакцией карбида кальция и дигалоидпроизводных.

2. Реакцией карбида кальция с α , β -дигалоидом бензолом получены поливинилены и изучены их свойства.

Институт нефтехимической и газовой промышленности им. И. М. Губкина

Поступила в редакцию
29 VI 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. М. Паушкин, М. С. Акушин, С. А. Низова, Нефтехимия, 3, 515, 1963.
2. Я. М. Паушкин, С. А. Низова, В. С. Гаева, Пласт. массы, 1963, № 9, 9.
3. P. Lefebvre, Comp. rend., 130, 1036, 1900.
4. W. L. Evans, L. H. Morgan, J. Amer. Chem. Soc., 35, 56, 1913.
5. H. Fiessemann, K. Sasse, Chem. Ber., 89, 786, 1956.

SYNTHESIS OF POLYVINYLENES BY REACTION OF DIBROMOBENZENES WITH CALCIUM CARBIDE

Ya. M. Paushkin, Yu. Ya. Markov

Summary

A new method for the synthesis of polyvinylenes has been proposed wherein dihalide derivatives are allowed to react with calcium carbide. Polyvinylenes prepared by reaction of calcium carbide with α , β -dibromomethylbenzene have been investigated.
