

ЛИТЕРАТУРА

1. З. В. Грязнова, Г. М. Панченков, Успехи химии, 28, 1523, 1959.
2. A. Krause, Industr. and Engng Chem., 51, 1358, 1959.
3. J. A. Bittles, A. K. Chaudhuri, S. W. Benson, J. Polymer Sci., A2, 1847, 1964.
4. Т. А. Кусаницына, И. К. Островская, Высокомолек. соед., А9, 2510, 1967.
5. С. П. Мак-Глиин, Успехи химии, 29, 1149, 1960.
6. В. Т. Быков, Изв. АН СССР, Отд. хим. и., 1952, 583.
7. Г. В. Цицишвили, Д. Н. Барнабишвили, Докл. АН СССР, 101, 711, 1955.
8. Б. П. Беринг, В. П. Древинг, А. В. Киселев, В. В. Серпинский, М. Д. Сурова, К. Д. Щербакова, Коллоидн. ж., 14, 399, 1952.

УДК 66.095.26:678.763

цис-1,4-ПОЛИХЛОРОПРЕН

Г. А. Чухаджян Э. О. Ажанджян Н. Г. Карапетян

Эмульсионный полихлоропрен, выпускающийся в настоящее время промышленностью, имеет преимущественно *транс*-1,4-структуру [1].

С открытием катализаторов Циглера — Натта были предприняты попытки подвергнуть стереоспецифической полимеризации хлоропрен на металлоорганических катализаторах. Ожидалось, что по аналогии с *цис*-1,4-полибутиданом и полизопреном, *цис*-1,4-полихлоропрен будет обладать цennыми эксплуатационными качествами [2].

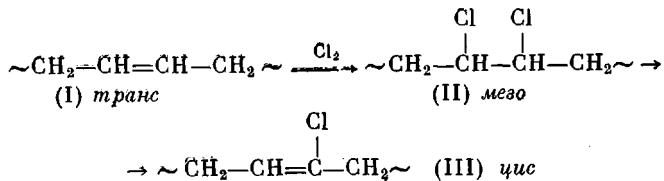
Однако все попытки получения *цис*-1,4-полихлоропрена на комплексных катализаторах $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{TiCl}_4$ и $\text{C}_6\text{H}_4\text{MgBr} - \text{TiCl}_4$ окончились неудачно. Получался порошкообразный нерастворимый циклополимер с низким содержанием хлора [3]. Линейный же полимер, полученный с низким выходом в присутствии литийбутила и $\text{Ti}(\text{OR})_4 - \text{R}_x\text{AlG}_y$, вопреки ожиданиям, имеет 1,4-*транс*-структуру [4, 5].

В 1963 г. появилось сообщение о получении *цис*-1,4-полихлоропрена косвенным путем — полимеризацией 2(три-*n*-бутилолово)1,3-бутадиена с последующим превращением полимера в полихлоропрен. По данным авторов, содержание 1,4-*цис*-звеньев в полимере составляет 80% [6].

Синтез полимера по этой методике, как впоследствии выяснилось [7], является довольно сложным и малодоступным. Нами предлагается новый, более простой путь получения *цис*-1,4-полихлоропрена.

Способ основан на известном в органической химии методе инверсии связей [8]. *транс*-Этиленовое производное осторожно хлорируют в *мезо*-дихлорид, полученный дихлорид дегидрохлорируют в *цис*-хлоралкан и далее переводят в *цис*-этиленовое производное; аналогично из *цис*-олефина можно перейти к *транс*-олефину.

Способ нами был использован для синтеза различных *цис*- и *транс*-хлоролефинов, моделирующих 1,4-*цис*- и *транс*-присоединение в полихлоропрене [9]. Тогда же возникла идея о распространении этой реакции на макромолекулярные системы с целью получения *цис*-1,4-полихлоропрена из *транс*-1,4-полибутидана путем следующих полимераналогичных превращений:



Получение. *транс*-1,4-Полибутидан получали по [11]. Содержание *транс*-1,4-звеньев в полимере составляло не менее 99%. Хлорирование *транс*-1,4-полибутидана производили в хлороформе (29 г/л) в присутствии PCl_5 (0,125 г на 14,5 г полимера) в качестве катализатора.

Во избежание побочной реакции металепсии и образования трихлорида реагционную колбу снаружи покрывали черной краской и скорость пропускания хлора регулировали так, чтобы температура в реакционной среде была не выше -15° . Пропускание хлора прекращали после поглощения рассчитанного количества.

Указанные меры предосторожности обеспечивают высокую чистоту полученного продукта. Большие трудности возникали при дегидрохлорировании хлорированного полимера.

Все попытки вести процесс дегидрохлорирования избирательно, с отщеплением одной молекулы HCl при помощи KOH, NaOH, изо-C₅H₁₁ONa и других агентов основного характера окончились безуспешно.

Недавно нами было установлено, что LiCl, растворенный в диметилформамиде (ДМФА), имеет способность избирательно отщеплять одну молекулу хлористого водорода от полимеров, содержащих вицинально расположенные атомы галогена; отщепление второй молекулы хлористого водорода не имеет места, независимо от продолжительности процесса.

Дегидрохлорирование (II) производили в мягких условиях при 70° (1 г полимера, 52,8 г ДМФА, 4 г LiCl) до понижения содержания связанного хлора в полимере до 40,4%.

Полимер выделяли осаждением метанолом, многократно промывали и высушивали в вакууме при 40° в течение суток.

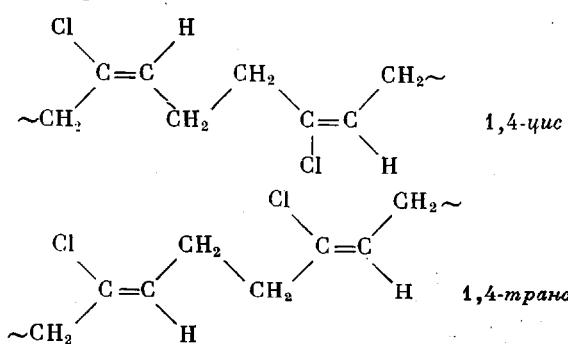
Полимер III — аморфное вещество янтарного цвета, трудно растворимое в большинстве органических растворителей.

Свойства. На рисунке приведен ИК-спектр полученного полимера, снятый с образцов, спрессованных с KBr и в вазелиновом масле на приборе Н-800.

Наличие интенсивной полосы поглощения в области 1653 см⁻¹ и отсутствие полосы поглощения в области 1662 см⁻¹, характерной для 1,4-транс-конфигурации [10], дает основание предполагать, что полученный нами полимер содержит только 1,4-циклизовенья. Полимер в CCl₄ не растворяется, поэтому количественное определение цис-1,4-звеньев было невозможным. В ИК-спектре полимера полностью отсутствуют полосы поглощения, характерные для тройной связи.

Отсутствие эластичности у полученного полимера в определенной мере затрудняет сравнение его эксплуатационных качеств с таковыми для полихлоропрена, полученного свободнорадикальным инициированием.

Рассмотрение структур 1,4-цис- и транс-полихлоропренов показывает, что характерным может быть сравнение некоторых электрофизических свойств обоих полимеров.



Как видно из таблицы, удельный вес полученного нами полимера выше удельного веса транс-1,4-полихлоропрена и весьма близок к удель-

ному весу полимера, полученного в работе [7]. Характер диполей в *цис*- и *транс*-полихлоропренах обуславливает различия в электрических свойствах обоих полимеров.

Физические свойства *цис*- и *транс*-1,4-полихлоропренов

Образец полимера	Уд. вес	ϵ_{20} при 1 кгц	$\operatorname{tg} \delta_{20}$ при 1 кгц	ρ_v^{20} , ом·см
Наирит П <i>транс</i> -1,4	1,238	6,0	0,03	$4 \cdot 10^{11}$
<i>цис</i> -1,4	1,29 *	3,0	0,06	$3 \cdot 10^{15}$

* Удельный вес полимера, полученного в [7], равен 1,283 при 25°.

Выводы

- Предложен метод получения *цис*-1,4-полихлоропрена из *транс*-1,4-полибутиадиена путем полимераналогичных превращений.
- Полученный полимер — аморфный порошок, трудно растворимый в большинстве органических растворителей.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт
полимерных продуктов

Поступила в редакцию
25 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

- J. T. Maynard, W. E. Mochel, J. Polymer Sci., **13**, 251, 1954.
- H. F. Mark, S. M. Atlas, Chem. Engng, **11**, 143, 1962.
- N. G. Gaylord, I. Kössler, M. Stolka, J. Vodehnal, J. Amer. Chem. Soc., **85**, 64, 1963.
- N. Jamazaki, K. Sasaki, T. Nishimura, S. Kambara, J. Amer. Chem. Soc., Div. Polymer Chem., Preprints, **5**, 667, 1964; Chem. Abstrs, **64**, 12810, 1966.
- Б. Л. Ерусалимский, И. Г. Красносельская, В. В. Мазурек, Высокомолек. соед., **6**, 1294, 1964.
- C. A. Aufdermarch, Chem. Engng News, **16**, 26, 1963.
- C. A. Aufdermarch, I. Pariser, J. Polymer Sci., **A2**, 4727, 1964.
- M. Hoff, K. Greenly, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 3329, 1951.
- Г. А. Чухаджян, Э. О. Ажанджян, Л. Г. Мелконян, Арм. химич. ж., **19**, 597, 1966.
- Э. О. Ажанджян, Л. Г. Мелконян, Арм. химич. ж., **20**, 98, 1967.
- N. G. Gaylord, T. K. Kwei, H. F. Mark, J. Polymer Sci., **42**, 417, 1960.

УДК 541.64:678.675

СИНТЕЗ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ГОМО- И СМЕШАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ

Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, О. И. Пафесишвили

Ароматические полиимиды, обладающие хорошими физико-механическими свойствами и повышенной термостойкостью, являются в настоящее время объектом интенсивных исследований [1—6].

Изучаются не только условия синтеза, но и зависимость свойств полиимидов от их строения и состава. В настоящее время удалось показать [7], что полиимиды, содержащие в цепи группировки большого объема, растворяются в органических растворителях, в то время, как подавляющее большинство полиимидов не растворимы в них. Последнее обстоятельство позволило Котону с сотр. [8] предположить, что в процессе имидизации полiamидокислот происходит образование поперечных имидных связей.