

Выходы

1. С целью получения водорастворимых полимеров, обладающих анионообменными свойствами, синтезированы привитые сополимеры декстрана и поли-2-метил-5-винилпиридина (ПМВП).

2. Исследовано влияние условий проведения реакции привитой сополимеризации на количество привитого ПМВП, молекулярный вес и число привитых цепей, а также на растворимость привитых сополимеров декстрана.

3. Показано, что при проведении прививки в гомогенной среде молекулярный вес привитого ПМВП значительно ниже, чем при синтезе привитых сополимеров целлюлозы с тем же мономером.

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию
3 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. К. И. Хомяков, А. Д. Вирник, З. А. Роговин, Успехи химии, 33, 1051, 1964.
2. И. Б. Адель, С. А. Дмитриев. Ионный обмен и его применение, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 307.
3. А. Хеменгги, Г. Фланачак, Сб. Применение ионообменных смол в медицине, Изд-во иностр. лит., 1956.
4. R. J. Simbergvich, J. R. Holker, J. Soc. Dyers and Colourist, 82, 59, 1966.
5. Ю. Г. Крижев, Диссертация, 1963.
6. А. Д. Вирник, О. П. Лалетина, М. А. Пененжик, К. И. Хомяков, З. А. Роговин, Г. Я. Розенберг, Высокомолек. соед., A10, 362, 1968.

УДК 541.64:678.769

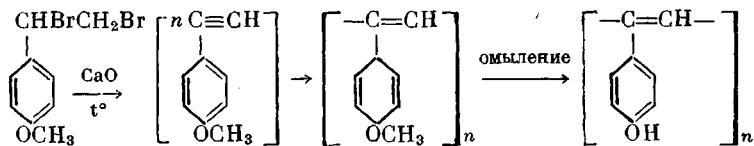
СИНТЕЗ ПОЛИОКСИФЕНИЛВИНИЛЕНА ПО РЕАКЦИИ ДЕГИДРОГАЛОИДПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Я. М. Паушкин, С. А. Низова, В. М. Трюпина

В последнее время проводятся исследования по использованию высокомолекулярных соединений в качестве ингибиторов самопроизвольной полимеризации непредельных соединений и как антиоксидантов для полимерных материалов [1].

С этой точки зрения определенный интерес вызывают полимеры, основная цепь которых представляет систему сопряженных связей с боковыми заместителями фенольного типа.

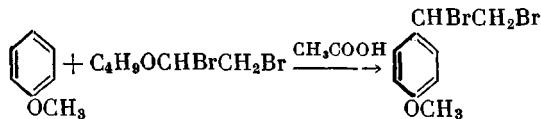
Нами была исследована возможность синтеза полиметоксилифенилванилена (ПМФП) по реакции дегидрогалоидполимеризации с последующим омылением его в полиоксифенилванилен (ПОФВ):



Такой путь синтеза ПОФВ через его производное связан с тем, что реакция дегидрогалоидполимеризации идет при температурах 250—300°. Мало вероятно, что при использовании в качестве мономера α , β -дигром-

алкилфенола в этих условиях в полимере сохранится фенольный гидроксил. Кроме того, получение фенола, боковая цепь которого содержала бы α , β -дибромалкильный радикал, затруднено, так как бромирование фенолов с ненасыщенной боковой цепью приводит к получению сложной смеси бромированных продуктов.

Исходный продукт α , β -дибромэтиланизол (т. пл. 76,2°; найдено, %: С — 36,39; Н 3,11; Br 40,52) получали по методике [2], но вместо α , β -дибромэтилэтилового эфира брали α , β -дибромэтилбутиловый эфир, который получается бромированием доступного винилбутилового эфира:



Синтез полимеров осуществляли в токе аргона, в интервале температур 240—340° и мольном соотношении исходного мономера к дегидрогалоидирующему агенту (окись кальция) 1 : 2. Продукты реакции обрабатывали 10%-ной соляной кислотой для удаления окиси кальция и водой до отрицательной реакции на ионы Ca^{2+} и галоида. Растворимую часть полимера выделяли экстракцией диметилформамидом с последующим осаждением водой.

Выход полимера в зависимости от температуры реакции представлен на рис. 1. С повышением температуры от 240 до 300° увеличивается общий выход полимера до 70%, но дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению выхода, что, по-видимому, связано с протеканием процессов деструкции. Повышение температуры реакции приводит и к резкому уменьшению содержания растворимой части полимера и увеличению выхода нерастворимой фракции.

Характеристика ПОФВ *

Температура получения полимера, °С	Исследуемая фракция	Т. пл., °С	Содержание OH, %	Элементарный состав, %		
				C	H	Br
240	Растворимая	87	13,8	78,51	6,01	1,28
280	Растворимая	122	13,6	78,84	5,85	1,12
280	Нерастворимая	—	12,8	79,20	5,89	—
300	Растворимая	140	13,4	79,44	5,38	—
300	Нерастворимая	—	12,6	79,88	5,50	—

* Вычислено для звена $\left[\begin{array}{c} -\text{C}=\text{CH}- \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \end{array} \right]$, %; С 79,24; Н 5,66; OH 14,4.

Омыление полиметоксифенилвиниленов проводили несколькими методами. Использование йодистоводородной кислоты для расщепления простой эфирной связи приводит к протеканию побочной реакции, в результате которой иод входит в состав полимера.

Расщепление эфирной связи действием хлористого алюминия не дало удовлетворительных результатов. Наиболее полно омыление ПМФВ прошло под действием металлического натрия в среде кипящего пиридина [3].

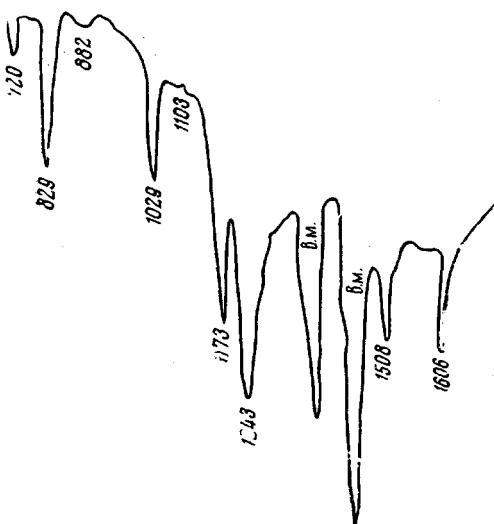


Рис. 2. ИК-спектр ПОФВ 1606 и 1508 см^{-1} — соответственно, валентные колебания $\text{C}=\text{C}$ для сопряженной полиеновой цепочки и ароматического ядра, 1443 см^{-1} — валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ и плоскостные деформационные колебания OH , 1173, 1029 см^{-1} — плоскостные деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ 1,4-дизамещенного ароматического ядра; v.m. — полосы, относящиеся к поглощению вазелинового масла

дом в бензole показало, что синтезированные продукты — олигомеры с числом звеньев от 4 до 8. Растворимая фракция полиоксифенилвиниленов, по-видимому, имеет такой же молекулярный вес, о чем свидетельствует сохранение значения удельной вязкости растворов полимеров до и после омыления.

Применение нерастворимых ингибиторов открывает возможность устранения технологических трудностей при очистке непредельных соединений перед полимеризацией.

Предварительные исследования полиоксифенилвиниленов в качестве ингибиторов термической полимеризации стирола при 120° показали, что полимеры обладают ингибирующими свойствами.

Выводы

1. Получен полиоксифенилвинилен омылением полиметоксифенилвинилена. Полиметоксифенилвинилен синтезирован по реакции дегидрогалоид-полимеризации исходя из α , β -дигидроксибензиланизола.

2. Полиоксифенилвинилен ингибирует термическую полимеризацию стирола.

Московский институт нефтехимической и газовой промышленности им. И. М. Губкина

Поступила в редакцию
5 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Б. Пиотровский, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 11, 242, 1966.
2. A. Seyewetz, D. Bagolin, Bull. Soc. chim. France, 33, 1000, 1905.
3. V. Prey, Ber., 76, 156, 1943.