

диметилгидразида метакриловой кислоты, напротив, следует пользоваться полимераналогичным превращением политриметиламиноимида метакриловой кислоты.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
8 I 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Соколова, Л. А. Овсянникова, Докл. АН СССР, 143, 140, 1962.
2. Н. П. Запевалова, Т. А. Соколова, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1442.
3. Т. А. Соколова, Л. А. Овсянникова, Н. П. Запевалова, Ж. органич. химии, 2, 818, 1966.
4. W. Kegn, R. C. Schulz, Angew. Chemie, 69, 153, 1957.
5. Н. П. Запевалова, Л. А. Овсянникова, И. Н. Осипова, Т. А. Соколова, Авт. свид. 225 445; Бюлл. Изобретений, 1968, № 27, 82.

УДК 678.744

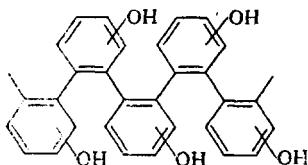
ПОЛИГАЛОГЕНОКСИФЕНИЛЕНЫ

Я. М. Паушкин, Л. П. Голубовская, О. Ю. Омаров

Уже около десяти лет известны полифенилены — термостойкие высокомолекулярные соединения [1—4].

Недавно реакцией полидегидратации двухатомных фенолов получены полиоксифенилены [5, 6], которые представляют собой олигомеры и полимеры с молекулярным весом, соответственно, 500—700 и 1500—2000, а также и более высокомолекулярные образцы.

Структуру полиоксифениленов, полученных из гидрохинона, резорцина или пирокатехина можно представить следующим образом *:



Интересно было сопоставить химические свойства полиоксифениленов со свойствами фенолов, так как полиоксифенилены можно использовать для химической переработки и полимераналогических превращений.

В данной работе рассмотрено галогенирование полиоксифенилов. Характеристики исходных полимеров представлены в табл. 1.

Хлорирование полиоксифениленов проводили газообразным хлором и хлористым сульфуром в сuspензии полимера в CCl_4 .

Хлорирование осуществляли в присутствии катализаторов — AlCl_3 , FeCl_3 , SbCl_5 , I_2 и photoхимически.

По окончании опыта продукты реакции отфильтровывали, промывали CCl_4 , затем высушивали до постоянного веса в вакууме при 60° .

О глубине хлорирования судили по привесу; наилучшие результаты наблюдали при использовании в качестве катализатора AlCl_3 и при photoхимическом хлорировании (рисунок).

* Гидроксильная группа может занимать различные положения в зависимости от исходного двухатомного фенола.

Таблица 1

Свойства полиоксифениленов

Исходный мономер	Элементарный состав, %				Гидроксильное число, %		ЭПР, спил'г
	найдено		вычислено		найдено	вычислено	
	C	H	C	H			
Тидрохинон	77,84	4,55	78,26	4,34	19,7	18,48	$1,9 \cdot 10^{18}$
Пирокатехин	78,01	4,44	78,26	4,34	19,1	18,48	$2,4 \cdot 10^{18}$

У хлорированного полиоксифенилена появляется небольшая растворимость в CCl_4 . Выделенная из фильтрата фракция хлорированного полиоксифенилена содержит 44,73% хлора. Однако суммарное содержание хлора при хлорировании в присутствии AlCl_3 не превышало 25,6%, т. е. почти на каждое элементарное звено приходится один атом хлора (теоретически — 28,06% Cl).

Продукты реакции содержат некоторое количество невошедшего в реакцию полимера и хлорированные образцы. Об образовании в очень небольшом количестве трихлорпроизводных полиоксифениленов можно судить на основании наличия фракции с большим содержанием хлора (44,73%), чем это соответствует для дихлорпроизводного (44,09%).

Бромирование проводили жидким бромом в отсутствие растворителей и в CCl_4 и хлороформе.

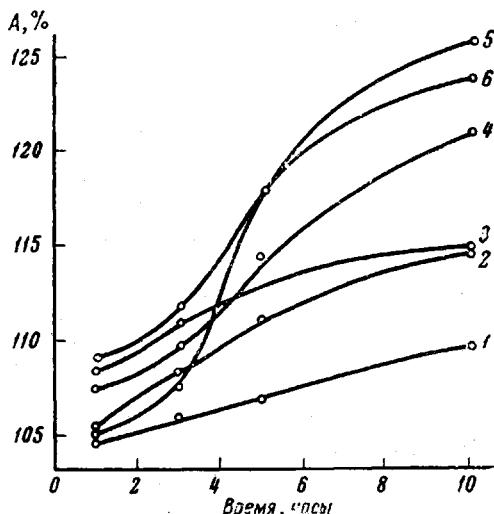
Наибольшую степень замещения наблюдали при бромировании избытком брома в течение 5 час. при 20° и при бромировании в щелочном растворе.

При двукратном и большем избытке брома (2 моля брома на элементарное звено) содержание брома достигало 61,5%. Теоретически при замещении в элементарном звене одного водородного атома атомом брома содержание галогена составляет 46,78%, а двух атомов водорода — 64,0%. На основании этого можно предположить, что бромирование полиоксифениленов протекает в направлении образования главным образом дигалогенпроизводных полиоксифениленов с небольшой по содержанию фракцией моногалогенпроизводных.

С повышением температуры степень бромирования уменьшается.

Иодирование проводили в щелочной среде иодом, растворенным в спиртовом растворе иодистого калия.

На степень замещения значительное влияние оказывают условия реакции (количество щелочи, температура, продолжительность реакции). Так, повышение температуры (например, с 5 до 60°) снижает количество вводимого галогена (привес, соответственно, 66% и 33%), что можно объяснить более энергичным восстановлением иодированного полимера при повышенных температурах.



Хлорирование полиоксифенилена газообразным хлором при 20°:

Катализаторы: 1 — без катализатора; 2 — SbCl_5 ; 3 — I_2 ; 4 — FeCl_3 ; 5 — AlCl_3 ; 6 — УФ-облучение;
A — выход продукта в % от веса исходного полимера

Иодированный полимер содержит 27,13%, что соответствует приблизительно одному атому иода на три элементарных звена (теоретически при одном атоме иода на звено содержание иода составляет 58,25%), причем продукты реакции содержат больше половины непрореагированного полиоксифенилена.

Элементарный состав полученных образцов имеет хорошую сходимость с вычисленным для структур, принимаемых для галогенированных полимеров согласно привесу.

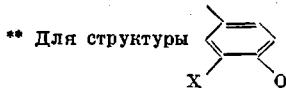
Наличие галогена в полимерах подтверждают ИК-спектры, имеющие помимо полос поглощения, характерных для исходных полиоксифениленов, полосы, обусловленные колебанием связей C—Hal. В ИК-спектре бромированного полиоксифенилена это пики 560 и 640 cm^{-1} , в иодированном образце полимера характерные полосы лежат в области 600—500 cm^{-1} .

Введение галогена изменяет физические и химические свойства полимеров. Как исходные, так и галогенированные полимеры высокоплавки, однако термическая стабильность последних значительно ниже. Галогенирование ослабляет глубину окраски полимеров, что обусловлено вероятным уменьшением сопряжения в молекулах. С введением галогена повышается растворимость и мало изменяются электрические и магнитные свойства.

Таблица 2
Некоторые свойства галоидированных полиоксифениленов *

№ п/п	Содержание галогена, %		Кислотное число, мг КОН/г полимера		ЭПР, спин/с. $\cdot 10^{-18}$	
	вычислено для структур		найдено	вычислено **		
	найдено	вычислено для структур				
Хлорированные полиоксифениlenы						
1	22,60	28,06	44,09	69	441	
2	23,70	28,06	44,09	83	441	
3 ***	44,73	28,06	44,09	125	441	
Бромированные полиоксифениlenы						
4	45,76	46,78	64,0	82	328	
5	61,54			65		
Иодированные полиоксифениlenы						
6	27,13	58,25	73,83	16	257	
					0,57	

* Кислотное число исходного полимера — 0, значение ЭПР — 2,4·10¹⁸ спин/с.



*** Фракция, растворимая в CCl_4 .

Следует особо отметить, что введение галогена приводит к появлению у галогенированных полиоксифениленов кислотных свойств. Величина кислотности в значительной степени зависит от вводимого галогена и в соответствии с величинами электроотрицательности возрастает от иода к хлору.

Хлорированные полиоксифениlenы, по-видимому, могут представить собой новый вид катионитов, так как обладают ионообменными свойствами. Из значений кислотных чисел, приведенных в табл. 2, видно, что даже наиболее полно хлорированные образцы имеют кислотное число ниже расчетного.

Выводы

1. Изучено хлорирование, бромирование и иодирование полиоксифениленов. Степень замещения при галогенировании полимеров значительно меньше, чем в случае фенолов в аналогичных условиях.
2. Введение галогена в полимерную цепь повышает растворимость и уменьшает термическую стабильность исходных полиоксифениленов.
3. Введение галогена приводит к появлению у полихлороксифениленов кислотных свойств. Эти полимеры можно рассматривать как термостойкие катиониты с парамагнитными свойствами; однако ионообменная емкость их невелика.

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

Поступила в редакцию
9 I 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Goldfinger, J. Polymer Sci., 4, 93, 1949.
2. P. Kovacic, A. Kuriakis, J. Amer. Chem. Soc., 85, 453, 1963.
3. Я. М. Паушкин, О. Ю. Омаров, С. А. Низова, В. М. Трюпина, Л. С. Поляк, Доклад на Международном симпозиуме по макромолекулярной химии, Токио, 1966.
4. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, Высокомолек. соед., 2, 689, 1960.
5. Я. М. Паушкин, О. Ю. Омаров, Высокомолек. соед., А9, 1293, 1967.
6. Я. М. Паушкин, О. Ю. Омаров, Международный симпозиум по микромолекулярной химии, Прага, 1965 г.

УДК 66.095.26:678(746+76)-13

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФТОРЗАМЕЩЕННЫХ СТИРОЛОВ СО СТИРОЛОМ И ДИЕНАМИ

*В. В. Анисимова, С. А. Аничкина, В. А. Бархаш,
А. Ф. Докукина, Ф. А. Осадчий, З. А. Смирнова,
М. М. Котон*

Данная работа является продолжением проводимых ранее исследований [1, 2] и посвящена изучению реакционной способности фторзамещенных стиролов при сополимеризации. Исследованы следующие пары мономеров: I — пентафторстирол (M_1) — стирол (M_2); II — пентафторстирол (M_1) — бутадиен (M_2); III — пентафторстирол (M_1) — изопрен (M_2); IV — α -метилпентафторстирол (M_1) — стирол (M_2); V — α -метилпентафторстирол (M_1) — бутадиен (M_2); VI — α,β,β -трифторстирол (M_1) — бутадиен (M_2); VII — α,β,β -трифторстирол (M_1) — изопрен (M_2).

Экспериментальная часть

Свойства мономеров представлены в табл. 1. Сополимеризацию проводили в массе при 60°, в качестве инициатора использовали динитрил азоизомасляной кислоты (0,5% от веса сомономеров) [1]. Состав сополимеров определялся по содержанию фтора.

Для систем I, II, IV, V, VI и VII рассчитаны константы сополимеризации r_1 и r_2 по интегральному уравнению состава сополимеров Майя и Льюиса [3] графическим путем и аналитическим методом Штрайхмана [4] (табл. 2); для фторсодержащих мономеров систем I, II и VI рассчитаны факторы активности Q и e решением эмпирических уравнений Алфрея и Прайса [3] (табл. 3); для полученных сополимеров определены значения предельных чисел вязкости (табл. 4).