

11. М. С. Малиновский. Окиси олефинов и их производные, Изд-во ГХИ, 1961, стр. 49.
12. В. С. Иванов, Радиационная полимеризация, изд-во «Химия», 1967, стр. 180, 191.
13. А. М. Пакен, Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, Госхимиздат, 1962.
14. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 168.
15. В. К. Смирнова, И. И. Мигунова, В. С. Иванов, М. М. Погорелова, Высокомолек. соед., Б9, 815, 1967.
16. Е. Б. Тростянская, В. М. Виноградов, Ю. Н. Казанский, Пласт. массы, 1962, № 7, 15.
17. Р. В. Молотков, Т. А. Лыкова, Новые пресс-материалы — премиксы, Изд-во ЛДНТП, 1963.

УДК 541.64:678.746

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НИТРО- И АМИНОПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИСТИРОЛА

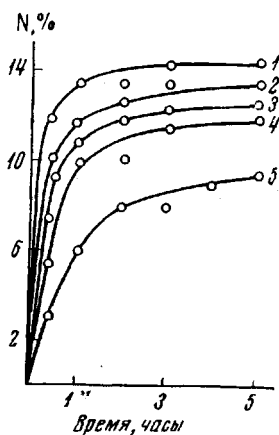
Е. Е. Ергожин, С. Р. Рафиков, Р. Х. Хангереева

Интерес к нитропроизводным полимеров линейного и пространственного строения возрастает с каждым годом. Они могут применяться в качестве исходных продуктов при синтезе окислительно-восстановительных полимеров [1, 2], ионообменников [3, 4] и для других целей.

Целью данной работы является синтез и изучение свойств полинитростирола и исследование их химических превращений.

Предварительными опытами было установлено, что при нитровании полистирола в гетерогенных условиях процесс протекает только на поверхности полимера и образуется неоднородный продукт с низким содержанием азота. Исследование растворимости полистирола в различных нитрующих смесях при комнатной температуре в течение двух часов показало, что наиболее подходящей является смесь состава: HNO_3 70—75, H_2SO_4 20—22 и H_2O <10%. В этой смеси полистирол хорошо растворим, и реакция нитрования протекает в гомогенной среде. При содержании в нитрующей смеси более 12% воды растворимость и степень нитрования полистирола резко понижается [5]. Были получены моно- и динитропроизводные полистирола с содержанием азота 9,41 и 14,40%, соответственно. Попытки получить нитрополистиролы с большей степенью замещения не имели успеха. Первая нитрогруппа вводится достаточно быстро, введение следующей протекает с меньшей скоростью (рисунок). Как видно из рисунка, при 0 и 50° за 5 час. содержание азота в нитрополистироле составляет, соответственно, 9,41 (одна нитрогруппа) и 14,40% (две нитрогруппы на каждое фенильное ядро). С повышением содержания азота в полистироле вязкость растворов полимера в диметилформамиде понижается.

Нитрополистиролы с содержанием азота 9,41 и 14,40% представляют собой аморфные твердые вещества бледно-кремового цвета. При нагревании до 280—300° они разлагаются с выделением окислов азота; процесс деструкции полимера сопровождается вспышкой. Нитрополистиролы растворимы в диметилформамиде и 90%-ной азотной кислоте.



Кинетические кривые нитрования полистирола при:

1 — 50; 2 — 40; 3 — 30;
4 — 20; 5 — 0°

Положение нитрогрупп в фенильных ядрах полистирола определяли окислением моно- и динитрополистиролов до соответствующих *n*-нитробензойной и 2,4-динитробензойной кислот, а также сравнительным исследованием ИК-спектров полистирола, нитрополистирола и модельных соединений (*o*-, *n*- и *m*-изомеров нитротолуола и нитроэтилбензола). В ИК-спектре нитрополистирола имеются две интенсивные полосы поглощения, отвечающие симметричному (1350 см^{-1}) и антиасимметричному (1530 см^{-1}) валентным колебаниям группы C—NO₂. Кроме того, в спектре нитрополистирола с 9,41 и 14,40% азота, 2,4-динитротолуола, *n*- и *o*-изомеров нитротолуола и нитроэтилбензола присутствуют соответствующие характеристические полосы поглощения 1,4-, 1,2- и 1,2,4-замещенных бензольных колец в области 1225—1175, 1125—1090, 1070—1000 и 1175—1125 см^{-1} [8]. Это показывает, что нитрогруппа в мононитрополистироле находится в *para*-, а в динитрополистироле в *para*- и *ortho*-положениях по отношению к полиалкиленовой цепи.

Нитрополистиролы восстанавливали в аминополестиролы с помощью Sn, SnCl₂, чугунных стружек или мелкоизмельченного железа в присутствии концентрированной или разбавленной соляной кислоты и водного раствора дисульфидного натрия. Обменная емкость моноаминополестирола по 0,1 н. раствору HCl составляет 6,2—7,0 мг-экв/г (найденно 11,48% N), диаминополестирола — 7,08—7,13 мг-экв/г (найденно 17,89% N).

В ИК-спектре аминополестиролов появляются интенсивные полосы поглощения деформационных (1622 см^{-1}) и валентных (1275 см^{-1}) колебаний групп —NH₂ и C—N, соответственно. Характеристические полосы поглощения нитрогрупп отсутствуют. На основании сравнительного исследования ИК-спектров аминополестиролов и модельных соединений (*o*-, *n*- и *m*-изомеров толуидина) установлено, что аминогруппа в моноаминополестироле находится в *para*- и в диаминополестироле — в *para*- и *ortho*-положениях. В ИК-спектрах промежуточных и конечных продуктов восстановления отсутствуют полосы поглощения, характерные для азокси-, азо- и гидразосоединений.

Экспериментальная часть

Для синтеза применяли блочный и эмульсионный полистиролы с мол. весом $232 \cdot 10^3$ и $371 \cdot 10^3$, соответственно (вискозиметрически).

Нитрование полистирола. В колбу, снабженную контактным термометром, механической мешалкой и капельной воронкой загружали 10 г полистирола и при 0—3° и энергичном перемешивании прибавляли нитрующую смесь состава: HNO₃ 74%, H₂SO₄ 22% и H₂O ~4%. Смесь нагревали до необходимой температуры и выдерживали определенное время при интенсивном перемешивании. По окончании реакции раствор охлаждали и медленно сливали в холодную дистиллированную воду (3—5 л). Полимер отфильтровывали, тщательно промывали водой до нейтральной реакции фильтрата и высушивали до постоянного веса при 55—60° в вакууме.

Нитрополистирол, полученный при 0° (продолжительность реакции 5 час.):

найденно, %: C 64,52; H 4,79; N 9,41. C₈H₇O₂N. Вычислено, %: C 64,43; H 4,70; N 9,40.

Нитрополистирол, синтезированный при 50° (продолжительность реакции 5 час.). найденно, %: C 49,56; H 3,18; N 14,40. C₈H₆O₄N₂. Вычислено, %: C 49,48; H 3,09; N 14,44.

Для изучения кинетики процесса по ходу реакции через определенные промежутки времени отбирали пробы и определяли в них содержание азота по Дюма.

Окисление нитрополистирола. 10 г нитрополистирола (N — 9,41 или 14,40%) суспендировали в 60 мл 95—96%-ной серной кислоты и оставляли на ночь при комнатной температуре. Затем добавляли 10 г двуокиси марганца (содержание MnO₂ 78—80%) и смесь нагревали при 140° в течение 15—18 час. Горячий раствор выливали в воду со льдом, осадок промывали горячей водой, суспендировали в концентрированном растворе углекислого натрия при 90—95° и фильтровали в горячем состоянии. Из фильтратов экстрагированием эфиром, упариванием экстракта и последующей перекристаллизацией из воды получали соответствующие нитробензойные кислоты. На основе моно- и динитрополистиролов синтезировали *n*-нитробензойную (т. пл. 238—241°) и 2,4-динитробензойную (т. пл. 178—182°) кислоты, соответственно. Проба смещения полученных кислот после многократной перекристаллизации из воды с *n*-нитробензойной и 2,4-динитробензойной кислотами марки «х.ч.» депрессии температуры плавления не показала.

Нитрополистиролы восстанавливали по ранее описанной методике [6]. ИК-спектры полимеров и модельных соединений снимали на спектрофотометре UR-10 по стандартной методике.

Вязкость растворов измеряли в вискозиметре Уббелоде с висющим уровнем [7]. В качестве растворителя для полистирола применяли бензол, для нитрополистиролов — диметилформамид.

Модельные соединения синтезировали по методике, описанной в [9].

Выводы

1. Изучены условия получения моно- и динитрополистиролов; последующим их восстановлением получены аминополестиролы и изучены их свойства.

2. Сравнительным исследованием ИК-спектров синтезированных полимеров и модельных соединений и химическими методами установлено положение нитро- и аминогрупп в фенильных ядрах.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
4 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Е. Ергожин, Ф. Т. Шостак, Успехи химии, 34, 2220, 1965.
2. Е. Е. Ергожин, Ф. Т. Шостак, Сб. Мономеры и полимеры, изд-во «Наука», Алма-Ата, 1967, ч. 1, стр. 108.
3. В. Н. Толмачев, Б. М. Колесникова, Е. Б. Бобок, Высокомолек. соед., 7, 1941, 1965.
4. А. Б. Пашков, М. И. Иткина, С. М. Симанчук, Сб. Хроматография, ее теория и применение, Изд-во АН СССР, 1960, стр. 56.
5. H. Z e n f t m a n, J. Chem. Soc., 1950, 982.
6. Е. Е. Ергожин, С. Р. Рафиков, Ф. Т. Шостак, Изв. АН КазССР, серия химич., 1966, № 2, 58.
7. С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 1, 1558, 1959.
8. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
9. Препаративная органическая химия, под ред. Н. С. Вульфсона, изд-во «Химия», 1964.

УДК 678.745:678.01:(53+54)

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПРЕВРАЩЕНИЯ — $C \equiv N$ СВЯЗИ В ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЕ ПО ИК-СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

Н. А. Кубасова, М. М. Кусаков, М. В. Шишкина

Известно, что термическая обработка полиакрилонитрила (ПАН) приводит к возникновению в полимере системы сопряженных связей, что, в частности, обуславливает появление полупроводниковых свойств. Результаты исследования химических превращений в ПАН в процессе нагревания полимера методом ИК-спектроскопии изложены в [1]*. В данной работе приводятся результаты изучения тем же методом кинетики термического превращения ПАН в интервале температур 205—270°.

* Результаты исследования строения полиакрилонитрила по инфракрасным спектрам поглощения были доложены также на XVI Всесоюзном совещании по спектроскопии в 1965 г. в г. Москве.