

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Bishop, J. Polymer Sci., 55, 827, 1961.
 2. Н. А. Клаузен, Б. А. Догадкин, Заводск. лаб., 28, 438, 1962.
 3. I. I. Shipman, M. A. Colub, J. Polymer Sci., 58, 1063, 1962.
 4. Н. А. Копьева, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Л. И. Редькина, Э. Н. Завадовская, Высокомолек. соед., 3, 645, 1967.
 5. M. A. Colub, Rubber Chem. Technol., 30, 1142, 1957; J. Amer. Chem. Soc., 80, 1754, 1958; J. Amer. Chem. Soc. 81, 54, 1959.
 6. Е. В. Резцова, К. П. Маслихова, Н. А. Словохотова, Е. Г. Востротников, Высокомолек. соед., 69, 900, 1967.
 7. Г. П. Муромцева, А. И. Малышев, Е. Е. Ростовцева, Методы анализа и контроля производства, применяемые в резиновой промышленности. ЦНИИТНефтехим., 1967, стр. 62.
-

УДК 678.01:54:678.(743+746)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРМЕТИЛИРОВАННОГО СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА С ДИВИНИЛБЕНЗОЛОМ

Е. Е. Ергожин, С. Р. Рафиков, Б. А. Мухитдинова

Интерес к галогенметилированным полимерам линейного и пространственного строения возрастает с каждым годом. Они могут применяться в качестве исходного продукта при синтезе различных анионообменников [1], фосфорорганических полимеров [2], редокс-полимеров [3, 4] и т. д.

Целью данной работы является синтез и изучение свойств окислительно-восстановительных полимеров, полученных при взаимодействии хлорметилированного сополимера стирола с дивинилбензолом (ДВБ) с хиноном, антрахиноном, нафтохиноном, гидрохиноном, резорцином, пирокатехином, пирогаллолом, тиомочевиной и диалкиловыми эфирами диоксибензолов.

Таблица 2

Таблица 1
Набухание сополимера в органических растворителях

Растворитель	Набухаемость	
	мл/г	%
Бензол	6,5	450
Толуол	6,2	380
Диоксан	5,2	370
Дихлорэтан	5,8	430

Набухание хлорметилированного сополимера в органических растворителях

Растворитель	Набухаемость	
	мл/г	%
Бензол	3,2	230
Толуол	3,5	250
Диоксан	4,5	410
Дихлорэтан	3,6	250

Хинон, антрахинон, нафтохинон, гидрохинон, *n*-диметоксибензол, пирокатехин, резорцин, пирогаллол, тиомочевину и диацетат гидрохинона многократно перекристаллизовывали из соответствующих растворителей. Бензол, дихлорэтан, ацетон, диоксан, метиловый и этиловый спирты сушили и перегоняли. Их константы соответствовали литературным данным.

В качестве исходного продукта брали сополимер стирола с ДВБ, полученный гранульной сополимеризацией стирола и ДВБ (2%) в присутствии водного раствора поливинилового спирта и инициатора (перекись

бензоила). Набухаемость сополимера в различных растворителях определена по методике [5] и приведена в табл. 1.

Средний молекулярный вес участка цепи (M_c), заключенного между соседними узлами пространственной сетки сополимера, и плотность попечных связей (n_c), вычисленные по уравнению Флори [6, 7], равны: $M_c = 5700$ и $n_c = 0,52 \cdot 10^{20}$. Полученные экспериментальные данные близки к расчетным ($M_c = 6526$, $n_c = 0,42 \cdot 10^{20}$).

Реакцию хлорметилирования, как правило, проводили после предварительного набухания сополимера в дихлорэтане или вmonoхлордиметиловом эфире [1]. При выборе хлорметилирующего агента, температуры и продолжительности реакции исходили из того, чтобы ввести одну хлорметильную группу на каждое фенильное ядро сополимера. Сополимер хлорметилировали monoхлордиметиловым эфиром при 60° в течение 6 час. в присутствии $10-15\%$ $ZnCl_2$. При этом содержание хлора в сополимере достигало $22-23\%$, что соответствует приблизительно одной — CH_2Cl группе на каждое бензольное ядро. Попытки получить хлорметилированные сополимеры с большей степенью замещения не имели успеха.

Для проведения реакции конденсации хлорметилированного сополимера с хиноном, гидрохиноном, резорцином, пирогаллом, пирокатехином, антрахиноном, *n*-диметоксибензолом, тиомочевиной и диацетатом гидрохиона предварительно выбрали реакционную среду. Установлено, что наиболее подходящей средой для проведения этого процесса являются диоксан и дихлорэтан. Указанные вещества оказались хорошими растворителями для конденсируемых соединений, и в них хлорметилированный сополимер набухал лучше (табл. 2).

Конденсацию хлорметилированного сополимера стирола с ДВБ с указанными веществами проводили в трехгорной колбе, снабженной термометром, механической мешалкой со ртутным затвором и обратным холодильником. В колбу помещали 4 г хлорметилированного сополимера, 8 г хиона или *n*-диметоксибензола, приливали 50 мл дихлорэтана и реакционную смесь перемешивали в течение часа. Затем добавляли 0,08 г свежепрокаленного хлористого цинка и нагревали на водяной бане при $92-95^\circ$ в течение 8 час. По окончании реакции смесь охлаждали, полимер отфильтровывали и отмывали дихлорэтаном, метиловым спиртом и водой. Непрореагировавший *n*-бензохинон или *n*-диметоксибензол отгоняли с водяным паром и экстрагировали метиловым спиртом в аппарате Сокслета в течение 20–30 час. Полученный продукт промывали дистilledированной водой до отсутствия ионов хлора в фильтрате. В случае *n*-диметоксибензола полученный полимер омыляли 45%-ной иодистоводородной кислотой.

Взаимодействие хлорметилированного сополимера с пирокатехином, пирогаллом, гидрохиноном и диацетатом гидрохиона проводили по вышеописанной методике, только в качестве реакционной среды использовали диоксан. Продукт конденсации диацетата гидрохиона с хлорметилированным сополимером омыляли 20%-ным раствором едкого натра при $92-95^\circ$ в течение 10 час.

Степень превращения хлорметилированного сополимера определяли по уменьшению содержания хлора и по окислительно-восстановительной емкости полученных полимеров. Найдено, что реакция конденсации наиболее легко протекает с хиноном, *n*-диметоксибензолом, диацетатом гидрохиона, пирокатехином, гидрохиноном, пирогаллом и несколько медленнее с тиомочевиной, резорцином и антрахиноном. После 8 час. в продуктах взаимодействия хлорметилированного сополимера с пирокатехином найдено хлора 2,1%, с хиноном — 6,6%, с гидрохиноном — 14,8% и с антрахиноном — 20,2%. При увеличении продолжительности реакции наблюдается понижение содержания хлора в полимере до 1,9–3,0%.

Полученные редокс-полимеры имели окислительно-восстановительную емкость порядка 2,0–4,2 мг-экв./г. Наиболее высокой редокс-емкостью обладал продукт конденсации хиона, *n*-диметоксибензола (после омыления) и гидрохинона с хлорметилированным сополимером. Редокс-емкость синтезированных полимеров определяли по известной методике [3, 4] в статических и динамических условиях. Набухаемость окислительно-вос-

становительных полимеров в органических растворителях несколько ниже, чем исходного продукта (табл. 3). По-видимому, это связано с изменением состава полученных полимеров, хотя не исключена возможность образования дополнительных сшивок в процессе химического превращения.

С целью повышения набухаемости и улучшения кинетических свойств окислительно-восстановительные полимеры, содержащие хлорметильные группы (6–10% Cl), сульфировали хлорсульфоновой кислотой или аминировали trimетиламином, диметиламином, триэтиламином, триэтаноламином или пиридином по методике [1, 8]. Окислительно-восстановительная емкость полученных образцов полимеров составляет 4,0–4,2 мг-экв/г, катионообменная емкость — 0,8–1,5 мг-экв/г и анионообменная емкость — 1,0–1,5 мг-экв/г.

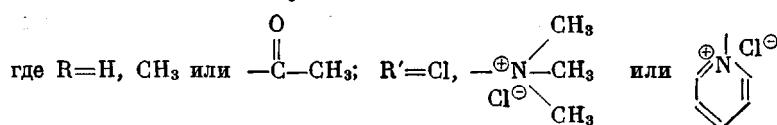
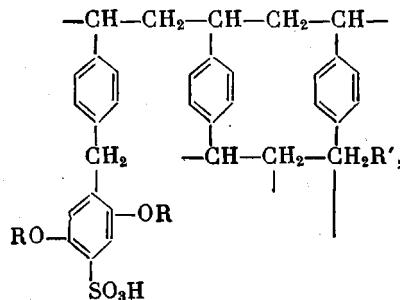
Были сняты ИК-спектры исходного, хлорметилированного сополимеров и продуктов конденсации, а также модельных соединений (хинона, гидрохинона и др.) на спектрофотометре UR-10 по обычной стандартной методике. В спектре хлорметилированного сополимера присутствуют характеристические полосы поглощения (1270 и 675 см⁻¹) — CH₂Cl групп. В продуктах конденсации хлорметилированного сополимера с вышеуказанными соединениями наблюдается резкое понижение интенсивности этих полос. В спектрах хинона, пиракатехина, гидрохинона,резорцина, пирогаллола, *n*-диметоксибензала, диацетата гидрохинона и продуктах их конденсации имеются интенсивные полосы погло-

Таблица 3

Набухание редокс-полимеров в органических растворителях

Продукт конденсации	Растворитель	Набухаемость	
		мл/г	%
С хиноном	Бензол	2,3	140
	Дихлорэтан	2,4	210
С гидрохиноном	Диоксан	2,6	230
	Бензол	2,4	170
	Дихлорэтан	2,7	240
	Диоксан	3,6	280

щения C = O (1660 см⁻¹), C—OH (1455 и 1190 см⁻¹) и —C—C (1250 и 1050 см⁻¹) групп. В продуктах конденсации тиомочевины с хлорметилированным сополимером после омыления появляются полосы, характерные для —C—S и —S—H-связей. В ИК-спектрах сульфированных и аминированных полимеров имеются соответствующие полосы поглощения сульфогрупп (в области 500–600 и 1200–1000 см⁻¹) и C—N-связей (1275 см⁻¹). Структуру полученных полимеров в соответствии с данными спектральных и химических исследований, упрощенно можно представить в следующем виде:



Выводы

1. Конденсацией хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола с хиноном, гидрохиноном, *n*-диметоксибензолом, пирогаллом, пирокатехином, резорцином, антрахиноном и диалкиловыми эфирами гидрохинона получены различные окислительно-восстановительные полимеры.
2. Исследована структура полученных окислительно-восстановительных полимеров методами набухания, ИК-спектроскопии и химического анализа. Рассчитаны средний молекулярный вес участка цепи, заключенного между соседними узлами пространственной сетки сополимера и плотность поперечных связей. В основу расчета положено уравнение Флори.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
8 V 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Н. Ласкорин, П. Р. Ионисиани, Г. Н. Никульская, К. О. Перелыгина, Н. Л. Алексеева, Сб. Ионообменные сорбенты в промышленности, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 21.
2. С. Р. Рафиков, Г. Н. Челнокова, Г. М. Джилкибаева, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1167.
3. Е. Е. Ергожин, Ф. Т. Шостак, Успехи химии, 34, 2220, 1965.
4. Г. Дж. Кассиди, К. А. Кун, Окислительно-восстановительные полимеры (редокс-полимеры), изд-во «Химия», 1967.
5. Е. Е. Ергожин, С. Р. Рафиков, Ф. Т. Шостак, Изв. АН КазССР, серия химич., 1965, вып. 4, 82.
6. Р. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N.Y., 1953.
7. И. В. Журавлева, В. В. Родз, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 7, 1981, 1965.
8. А. Б. Пашков, М. И. Иткина, С. М. Симанчук. Труды Всесоюзного совещания по хроматографии, Изд-во АН СССР, 1960, стр. 56.

УДК 678.01:53

О СОВМЕСТИМОСТИ ИЗОМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

М. П. Зверев, Р. А. Бычков, А. А. Конкин

Натта с сотр. [1] установили, что смеси двух кристаллических полимеров (поливинилфторида и поливинилиденфторида), приготовленные через общий растворитель, независимо от соотношения имеют только одну температуру плавления, которая отличается от температур плавления смешиваемых компонентов. Это позволило авторам сделать вывод, что исследуемые полимеры, имеющие одинаковые размеры элементарной ячейки и тип кристалла, а также близкий ионный радиус атомов, входящих в состав макромолекул, являются изоморфными. Явление изоморфизма связано с молекулярной совместимостью смешиваемых компонентов. Однако совмещение двух полимеров на молекулярном уровне может быть затруднено, так как даже в разбавленных растворах гомополимеров образуются достаточно устойчивые ассоциаты [2].

С целью изучения совместимости нами было исследовано несколько систем кристаллических фторсодержащих полимеров *, имеющих близкие

* Выражаем благодарность Е. В. Волковой за любезно предоставленные образцы полимеров.