

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) ХХІ

1970

№ 3

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64:678.674:542.973

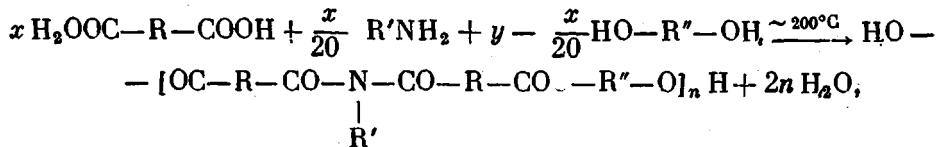
КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ

Глубокоуважаемый редактор!

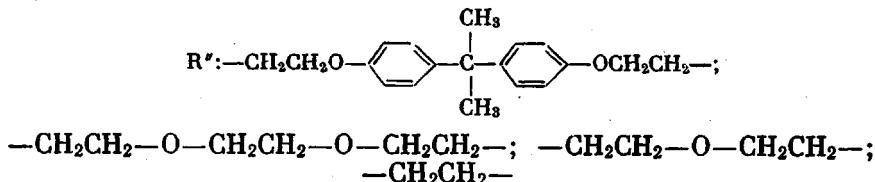
Известно, что реакции поликонденсации катализируются как сильными кислотами, так и сильными основаниями типа едкого натра [1]. В литературе [2] приводится механизм действия кислых катализаторов. Эти катализаторы, однако, находят лишь ограниченное применение, так как сильные кислоты, например, катализируют дегидратацию гликолей; щелочь же, применяемая как катализатор, быстро инактивируется вследствие образования соли. Активными катализаторами являются различные окиси, гидроокиси и алкоголяты металлов. Упоминается о катализитическом действии первичных [3] и третичных аминов [4], но объяснения их действия не приводится.

Для синтеза ненасыщенных полиэфиров в качестве катализаторов полизтерификации нами применялись первичные и вторичные амины. В отличие от упомянутых выше катализаторов амины, используемые для наших целей, играют двойную роль: являясь эффективными катализаторами процесса полизтерификации, они входят в состав полиэфира и, переходя в третичную форму, не только продолжают свое катализитическое действие на стадии синтеза, но и делают полиэфир потенциальным ускорителем распада инициатора при сополимеризации полученного ненасыщенного полиэфира с непредельными мономерами на «холоду» с одной лишь только перекисью бензоила.

Основная особенность нашей реакции иллюстрируется схемой:

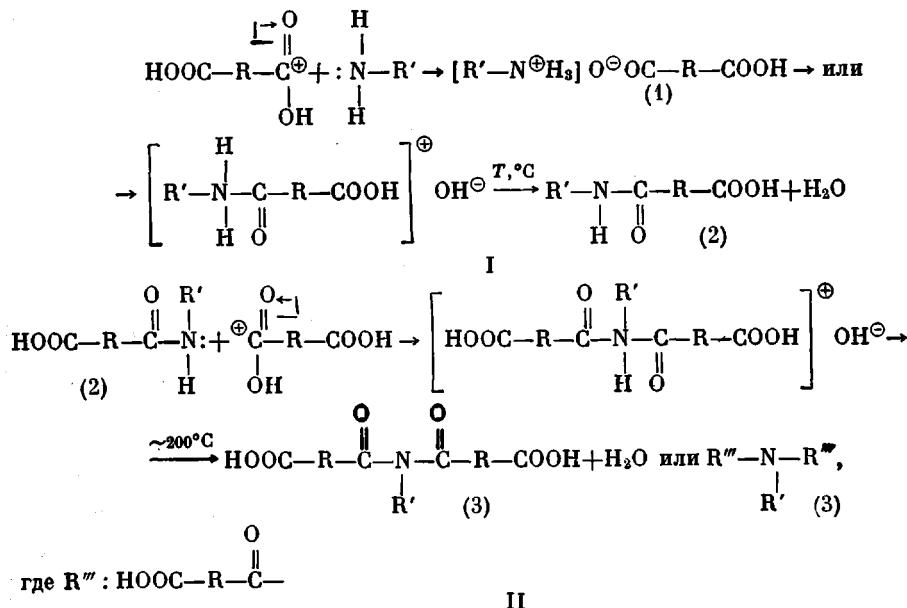


где R: $-\text{CH}=\text{CH}-$; R': алкил; арил; алкил-арил-; галоидалкил-; галоидарил-;

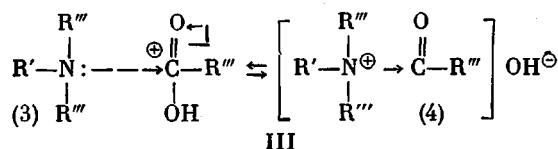


Механизм действия аминов как катализаторов можно объяснить по Фодору [5]. Кислоты (в избытке) с аминами образуют соли, из которых

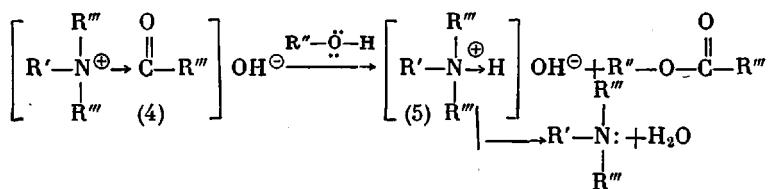
при нагревании может выделяться вода с образованием амидов кислот по схеме:



Сначала образуется неустойчивая соль карбоновой кислоты органического аммониевого основания (1), которая при температуре легко превращается в R'-амид карбоновой кислоты (2). Последний участвует в реакции ацилирования как вторичный амин, первоначально образуя (как и в (1)) неустойчивую соль, которая в наших условиях (при 200°) превращается в соединение, содержащее азот уже в третичной форме (3), катализитическое действие которого объясняется следующим образом:



Образуется очень реакционно-способный комплекс триалкилциламмониевого основания (4), который атакуется спиртом (так как он нуклеофилен):



Триалкиламмониевое основание (5) неустойчиво и распадается на воду и исходный третичный амин, который катализирует следующие этапы реакции поликонденсации.

Растворы полученных полизифиров в стироле или в диметакрилате триэтиленгликоля отверждаются перекисью бензоила при комнатной температуре. Сополимеры отверждаются тем быстрее, чем меньше нуклеофильность азота в цепи полизифира. Так, полизифир с алифатическим радикалом у атома азота отверждается в течение нескольких суток (причем время отверждения возрастает с увеличением длины радикала), тогда

как с ароматическим заместителем отверждение происходит очень быстро (в течение 10—60 мин. с большим экзотермическим эффектом). Сополимеры сразу после отверждения обладают хорошими физико-механическими показателями.

Поступило в редакцию
23 IX 1969

*B. K. Скубин, Д. Ф. Кутепов,
А. Д. Валгин, Б. Я. Ерышев*

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Феттес. Химические реакции полимеров, том 1, изд-во «Мир», 1967, стр. 457.
2. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Синтетические гетероцепочные полиамиды, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 117.
3. Б. А. Максоров. Сб. Вопросы изоляции в электротехнике, М.—Л., 1930, стр. 128.
4. R. E. Wilfong, J. Polymer Sci., 54, 385, 1961.
5. G. Fodor, Szerves kémia, Budapest, 1960, p. 630.

УДК 541.64:678.63:661.185.23

СИНТЕЗ НОВЫХ СЛАБОКИСЛОТНЫХ КАТИОНИТОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНОЛОВ

Глубокоуважаемый редактор!

Применение синтетических органических ионообменных материалов в промышленности и лабораторной практике общеизвестно. Однако, несмотря на растущее потребление ионитов, качество последних во многих случаях оставляет желать лучшего. В частности повышение термической и радиационной устойчивости позволило бы значительно расширить диапазон применения ионообменных материалов.

В данной работе описывается синтез новых, слабокислотных катионообменных материалов на основе хлорзамещенных фенолов. Ранее в литературе о синтезе подобных ионитов сведения отсутствовали.

Синтез полимеров проводили в токе азота при температурах 150—300° и продолжительности от 2 до 10 час. в присутствии различных катализаторных комплексов: AlCl_3 и CuCl_2 ; FeCl_3 ; MoCl_5 и др.

Как показали исследования, повышение температуры в указанном выше интервале при неизменности остальных параметров реакции ведет к увеличению выхода полимера; при полимеризации ортохлорфенола на AlCl_3 и CuCl_2 при 200 и 300° выход полимера составляет соответственно 43,6 и 64,7 % от теоретич. Аналогичное влияние на количество образующегося полимера оказывает соотношение исходного мономера и компонентов катализатора. С увеличением количества AlCl_3 выход полихлорфенола возрастает. Так при полимеризации ортохлорфенола при температуре 300° увеличение мольного соотношения мономер: AlCl_3 с 1:0,1 до 1:2 ведет соответственно к выходам полихлорфенола 64,7 и 70,2 % от теоретич.

Полученные авторами полимеры представляют собой порошки от темно-зеленого до черного цвета, частично растворимые в диметилформамиде и выдерживающие нагревание без существенных потерь веса до 350°.

Строение полимеров устанавливалось данными элементарного состава, ИК-спектров, гидроксильных и кислотных чисел, ЭПР.

Статическая обменная емкость полученных катионитов составляет 2,5—4,5 мг-экв/г.

C. A. Мангасаров, Я. М. Паушкин, О. Ю. Омаров

Поступило в редакцию
26 X 1969