

гается такой же результат, что и при проведении реакции в среде ДМФА при 40°. Существенно отметить, что в ДМСО не протекают побочные реакции, и степени превращения нитрильных групп, рассчитанные по содержанию серы и азота, совпадают. Это позволяет в мягких условиях получить однородные по химическому составу сополимеры акрилонитрила с акрилтиоамидом с достаточно высоким содержанием тиоамидных групп.

Выводы

1. Исследованы некоторые закономерности взаимодействия сероводорода с полиакрилонитрилом в диметилформамиде и в диметилсульфоксиде в присутствии в качестве катализаторов гидросульфида аммония или четвертичных солей сероводорода с некоторыми вторичными и третичными аминами.
2. Получены сополимеры акрилонитрила и акрилтиоамида, содержащие до 50—55 мол.-% тиоамидных групп.
3. Показано, что скорость тиоамидирования и максимальная степень превращения нитрильных групп возрастает с увеличением основности амина, применяемого в качестве катализатора, и повышением температуры реакции.
4. Установлено, что скорость реакции тиоамидирования и максимальная степень превращения в диметилсульфоксиде значительно выше, чем в диметилформамиде.

Московский текстильный институт
Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
4 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Габриэлян, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 6, 769, 1964.
2. Г. А. Габриэлян, Диссертация, 1964.
3. Г. А. Челищева, Г. М. Чебышева, Г. П. Щербачев, Каучук и резина, 1961, № 2, 33.
4. Ю. Н. Киповиц, Ю. В. Мораневский, Анализ минерального сырья, 185, Госхимиздат, 1956.
5. К. А. Петров, А. Н. Андреев, Успехи химии, 38, 41, 1969.

УДК 541.64:678.674

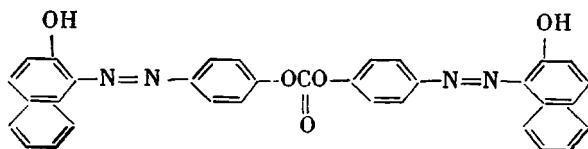
СИНТЕЗ ОКРАШЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ НА ОСНОВЕ 2,2-ДИ-(4-ОКСИФЕНИЛ)ПРОПАНА И ФТАЛЕВЫХ КИСЛОТ

О. В. Смирнова, В. Н. Ламм, А. К. Микитаев,

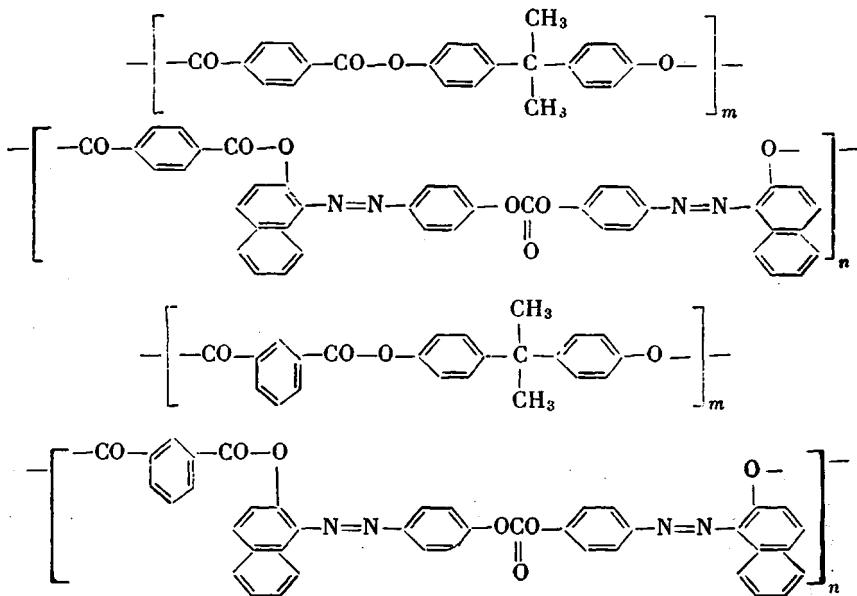
Г. С. Колесников

Из литературы известны различные методы получения окрашенных полимеров. Описаны, в частности, присоединение красителя к концевой реакционноспособной группе макромолекулы [1], введение в полимеризующуюся массу небольших добавок окрашенного ненасыщенного соединения [2], способного к сополимеризации с мономером, добавление окрашенного бифункционального соединения в смесь исходных веществ при поликонденсации [3]. Репина и Пакшвер [4] получали окрашенное волокно лавсан, которое формировали из смешанных полиэфиров, содержащих сульфогруппу или карбоксильную группу, способных окрашиваться основными красителями. Коршак с сотр. [5] синтезировали самоокрашенные полиарилаты с помощью соединений, содержащих азогруппу или соединений антрахинонового ряда.

В настоящей работе нами синтезированы окрашенные в оранжевый цвет полиэфиры на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана (ДОФП), азобисфенола строения



описанного в работе [6], и дихлорангидридов терефталевой (ДХТК) и изофталевой (ДХИК) кислот, имеющие следующий состав:



Экспериментальная часть

2,2-Ди-(4-оксифенил)пропан очищали по описанной ранее методике [3]. Получение и идентификация примененного азобисфенола описаны нами ранее [6].

Синтез окрашенных полиэфиров осуществляли поликонденсацией на поверхности раздела фаз. В качестве органической фазы использовали тетрахлорэтан. Концентрация смеси дифенолов в воднощелочной среде составляла 0,4 моль/л, количество щелочи — 125 мол.-% по отношению к теоретически необходимому, считая на смесь дифенолов, количество дихлорангидридов — 110 мол.-% от теоретически необходимого. Соотношение объемов воднощелочной и органической фаз составляло 1 : 1. Реакцию проводили при интенсивном перемешивании в течение 1 часа при 20°. В конце реакции в реакционный сосуд добавляли соляную кислоту; выделение и очистку полимера осуществляли обычным способом [7]. После выключения мешалки происходило разделение фаз, причем водная фаза была бесцветной, что является доказательством полного вступления красителя в реакцию.

Обсуждение результатов

В таблице представлены значения приведенной вязкости и температуры плавления окрашенных полиэфиров различного строения и состава. Фракционирование окрашенного полиэфира показало, что содержание красителя примерно одинаково как в более высокомолекулярных, так и в более низкомолекулярных фракциях. Это позволяет сделать вывод о близости относительных реакционных способностей ДОФП и азобисфенола указанного строения. Полное вступление красителя в реакцию поликонденсации подтверждается также и тем, что маточный раствор после переосаждения полиэфира из тетрахлорэтана ацетоном окраски не имеет.

Зависимость приведенной вязкости и температуры плавления окрашенных полиэфиров от состава исходной смеси дифенолов

Сополимер	Содержание ДОФП в исходной смеси, мол. %	Содержание красителя в исходной смеси, мол. %	Приведенная вязкость в тетрахлорэтане, дL/с	Т. пл. в капилляре, °С
Смешанные полиэфиры на основе ДХТК	99,5	0,5	1,10	356—360
	99,0	1,0	0,62	354—358
	98,0	2,0	0,54	352—356
Смешанные полиэфиры на основе ДХИК	99,5	0,5	0,93	270—274
	99,0	1,0	0,56	230—235

Интересной особенностью смешанных окрашенных полиэфиров на основе ДХТК является отсутствие зависимости температуры плавления от количества введенного азобисфенола. Можно предположить, что температура плавления указанных полиэфиров определяется температурой разложения звеньев, образованных азобисфенолом. Обнаружено, что все смешанные полиэфиры на основе ДХТК резко изменяют свою окраску в интервале температур 340—345°, что, по-видимому, связано с разложением звеньев, образованных азобисфенолом. В случае же смешанных полиэфиров на основе ДХИК температура плавления этих продуктов зависит от содержания азобисфенола в исходной смеси, так как они плавятся ниже температуры разложения азогруппы красителя. Понижение приведенной вязкости смешанных полиэфиров с увеличением содержания азобисфенола в исходной смеси дифенолов можно объяснить тем, что реакционная способность бисфенолов с оксигруппами в орто-положении к заместителю ниже по сравнению с бисфенолами, имеющими оксигруппу в пара-положении к заместителю.

Представленные на рисунке кривые оптической плотности (длина волны — 480 мк) для окрашенных полиэфиров подтверждают, что увеличение содержания красителя в исходной смеси дифенолов приводит к увеличению количества звеньев, образованных красителем, в сополимере. Кривые оптической плотности сняты на спектрофотометре СФД-2 для 0,5%-ных растворов полимеров в тетрахлорэтане.

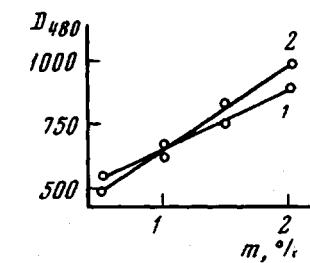
Окрашенные в оранжевый цвет смешанные полиэфиры на основе ДХТК можно перерабатывать из раствора, а соответствующие полимеры на основе ДХИК могут быть переработаны также и из расплава.

Выходы

1. Поликонденсацией на поверхности раздела фаз получены окрашенные смешанные полиэфиры на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана, азобисфенола, синтезированного из ди-(4-аминофенил)карбоната и β -нафтоля, и дихлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот с различным содержанием красителя.

2. Определены приведенные вязкости и температуры плавления окрашенных полиэфиров, сняты зависимости оптической плотности растворов полимеров от количества введенного красителя.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Кабардино-Балкарский государственный
университет



Зависимость оптической плотности растворов окрашенных полиэфиров (D) от содержания азобисфенола в исходной смеси дифенолов (m):

1 — полизифир на основе ДХТК,
2 — полизифир на основе ДХИК

Поступила в редакцию
8 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Японск. пат. 13900, 1962; Derw. Japanese, 1, 7, 1962.
2. И. П. Лосев, О. В. Смирнова, Л. Б. Коварская, В. Пенару, Пласт. массы, 1962, № 1, 3.
3. О. В. Смирнова, Г. С. Колесников, А. К. Микитаев, Сальман Тахир Сальман, Высокомолек. соед., А9, 1989, 1967.
4. Л. П. Репина, А. Б. Пакшер, Химич. волокна, 1966, № 5, 26.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, И. П. Аитонова-Антикова, В. А. Плахов, Докл. АН СССР, 177, 120, 1967.
6. В. Н. Ламм, О. В. Смирнова, Г. С. Колесников, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 57, 102, 1968.
7. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, А. К. Микитаев, Высокомолек. соед., А9, 684 1967.

УДК 66.095.26:678.(744+762)-13

ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ АКТИВНОСТИ ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА С МЕТИЛ-*n*-ИЗОПРОПЕНИЛБЕНЗОАТОМ¹

*Л. М. Коган, А. И. Езрилев, А. В. Лебедев,
А. Б. Пейзнер*

Сополимеризация бутадиена (БД) с α -метилстиролом широко используется в промышленности для получения синтетических каучуков [1]. Преимуществом α -метилстирола по сравнению со стиролом и другими мономерами является его неспособность к самопроизвольной полимеризации при синтезе, ректификации и хранении, что существенно упрощает все стадии технологического процесса. Еще больший интерес для получения каучукоподобных сополимеров представляют производные α -метилстирола, содержащие функциональные группы. В предыдущем сообщении [2] было показано, что введение в *пара*-положение α -метилстирола ацетоксигруппы приводит к повышению реакционной способности мономера при сополимеризации его с БД, что позволяет получать сополимеры с узким распределением по составу при технически приемлемых конверсиях.

Настоящее сообщение посвящено определению относительных активностей при сополимеризации БД с метил-*n*-изопропенилбензоатом (МИБ).

Экспериментальная часть

МИБ, полученный окислением куминового альдегида (или куминилхлорида) с последующими дегидратацией и этерификацией *n*-(α -оксиизопропил)бензойной кислоты [3], имел следующие показатели: т. кип. 125°/10 мм, т. пл. 54,2°, n_D^{55} 1,5390; d_4^{55} 1,0348.

Бутадиен С¹⁴ получен из тетрабромида бутадиена С¹⁴ известным способом [4]. Сополимеризацию проводили по методике, описанной ранее [2], при 60°. Состав полученных сополимеров определяли радиометрическим методом (на счетчике Гейгера с регистрирующей установкой ПП-8 [5]).

Данные о сополимеризации сведены в таблицу.

Обсуждение результатов

Из данных таблицы с использованием всех опытов аналитическим методом вычисления констант сополимеризации, предложенным одним из нас [6], определены константы сополимеризации, ошибки каждого опыта Δ_i и среднеквадратичные ошибки определения констант сополимеризации.

Полученные значения были равны $r_1 = 0,489 \pm 0,047$; $r_2 = 0,255 \pm 0,086$. Расчет производили по аналитическому уравнению, справедливому