

Следует отметить, что константа равновесия таких реакций обмена определяется концентрациями низкомолекулярных продуктов реакции и концентрациями не вступивших в реакцию макромолекул, но не зависит от количества образующегося макромолекулярного комплекса, выделяющегося, как правило, в отдельную фазу. Это напоминает ситуацию, с которой мы встречаемся при рассмотрении гетерофазных реакций.

Выводы

1. Методом потенциометрического титрования исследовано взаимодействие солей полимерных оснований и полиакриловой кислоты.
2. Установлено, что реакция между полиэлектролитами сопровождается выделением сильной низкомолекулярной кислоты и образованием полимерного солевого комплекса.
3. Показано, что реакции обмена между противоположно заряженными полиэлектролитами протекают как кооперативный процесс и происходят в узком интервале рН.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
9 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. И. С. Охрименко, Э. Б. Дьяконова, Высокомолек. соед., 6, 1891, 1964.
2. A. S. Michaels, R. G. Miekkä, J. Phys. Chem., 65, 1765, 1961.
3. A. S. Michaels, L. Migr, N. Schneider, J. Phys. Chem., 69, 1447, 1965.
4. A. Katchalsky, Biophys. J., 4, 9, 1964.
5. A. S. Michaels, Industr. and Engng Chem., 57, 32, 1965.
6. M. F. Refojo, J. Appl. Polymer Sci., 11, 1991, 1967.
7. В. Б. Рогачева, А. Б. Зезин, Высокомолек. соед., Б11, 327, 1969.
8. В. Б. Рогачева, А. Б. Зезин, В. А. Каргин, Биофизика, 15, 389, 1970.
9. Н. А. Измайлов, Электрохимия растворов, изд-во «Химия», 1966.

УДК 541.64 : 678.67

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ОМЫЛЕНИЯ ХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИКАРБОНАТА

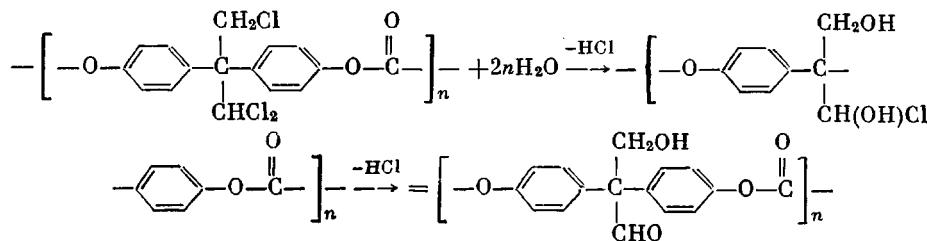
Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, В. О. Ананиашвили

Сведения о полимераналогичных превращениях полиэфиров угольной кислоты, в частности поликарбонатов, в литературе крайне ограничены и относятся в основном лишь к изучению возможности хлорирования поликарбонатов и исследованию свойств полученных продуктов [1, 2].

Мы поставили задачу попытаться найти возможность дальнейших превращений поликарбонатов замещением атомов хлора в хлорированных поликарбонатах на другие атомы и группы. С этой целью исследовали омыление поликарбоната на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана, хлорированного по метильным группам у центрального углеродного атома, с различным содержанием хлора и изучали свойства продуктов, образующихся в результате омыления.

Как известно [3], при омылении атомов хлора в полимерах, содержащих группы $-\text{CH}_2\text{Cl}$, образуются метилольные группы, а при наличии в исходном хлорированном продукте групп $-\text{CHCl}_2$ происходит замещение одного атома хлора на гидроксильную группу с образованием группы $-\text{CH}(\text{OH})\text{Cl}$, которая моментально переходит в альдегидную группу с элиминированием HCl . Можно было ожидать, что в случае омыления хлорированного поликарбоната на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана при одновременном содержании групп $-\text{CH}_2\text{Cl}$ и $-\text{CHCl}_2$ реакция будет протекать

по следующей схеме.



Джексон с сотрудниками [3] изучали гидролитическую устойчивость хлорированного поликарбоната на основе 2,2-ди-(4-оксифенил) пропана и механизм процесса элиминирования атомов хлора, однако гидролиз они проводили в жестких условиях (при 110°), и реакция сопровождалась значительным понижением характеристической вязкости полимера, что являлось следствием гидролиза сложноэфирных связей поликарбоната.

В настоящей работе процесс омыления исследовали в более мягких условиях, чтобы избежать заметной деструкции исходного полимера.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ были применены продукты хлорирования отечественного промышленного поликарбоната марки «Дифлон» с различным содержанием хлора.

Хлорированные поликарбонаты были получены фотокимическим хлорированием исходного полимера по методике [1, 4].

Реакцию омыления проводили в четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой.

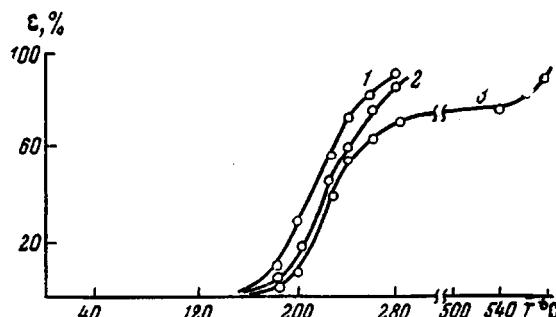
В реакционной сосуд помещали 10%-ный раствор хлорированного поликарбоната с известным содержанием хлора в чистом перегнанном диоксане и при перемешивании добавляли из капельной воронки дистиллированную воду в 1,1—1,2-мольном избытке по отношению к количеству содержащегося хлора в хлорированном поликарбонате. При этом часть растворенного полимера выпадала в виде белого осадка. Включали обогрев и быстро повышали температуру до полного растворения выпавшего осадка. Реакционную смесь нагревали в течение 12—15 мин.; нагревание сопровождалось выделением HCl. Раствор полимера вносили по каплям в водный раствор бикарбоната натрия для осаждения полимера и для нейтрализации образовавшегося HCl. Осажденный полимер отфильтровывали, многократно промывали водой для удаления образовавшихся солей, сушили, несколько раз переосаждали из раствора в метиленхлориде смесью гексана с ацетоном (в соотношении 2 : 1 по объему) и тщательно сушили в вакууме при $35—40^\circ$.

В полученных таким путем продуктах омыления определяли содержание непреагировавшего хлора и изучали их механические и термические свойства.

Обсуждение результатов

С целью выяснения влияния температуры и продолжительности процесса на степень замещения атомов хлора в результате реакции гидролиза были проведены опыты при разных температурах и продолжительности процесса (табл. 1).

Термомеханические криевые продуктов омыления хлорированного поликарбоната. Содержание Cl в исходном хлорированном поликарбонате: 1—5, 2—20, 3—22%



Как видно из табл. 1, оптимальной температурой процесса можно считать 80°, при которой происходит максимальное омыление атомов хлора. Следует отметить, что увеличение продолжительности процесса до 300 мин. практически не вызывало уменьшения количества остаточного хлора.

Поскольку в продуктах, содержащих хлор в количестве до 10%, содержатся почти исключительно $-\text{CH}_2\text{Cl}$ -группы, можно утверждать, что при омылении указанных продуктов происходит только замещение атомов хлора на гидроксильные группы; это подтверждается появлением широкой полосы поглощения в области 3300—3500 cm^{-1} в ИК-спектрах этих продуктов.

Таблица 1

**Содержание хлора в продуктах
омыления хлорированного
поликарбоната**

(Продолжительность омыления 15 мин.)

в исходном хлорирован- ном поли- карбонате	Содержание хлора, %		
	в поликарбонате после омыления при температуре, $^{\circ}\text{C}$		
	60	80	95
5	—	—	—
8	1	1	1
10	3,5	2,5	3,3
22	14	12,5	12,9
33	25	22	23

Продукты омыления растворимы в тетрахлорэтане, метиленхлориде, хлороформе, диоксане и др. и слабо набухают в спиртах и воде. Надо также отметить, что они растворимы в указанных растворителях хуже, чем исходные хлорированные поликарбонаты.

Были исследованы основные физико-механические свойства продуктов омыления. Образцы для испытаний в виде пленок изготавливали методом полива из раствора полимера в метиленхлориде.

Данные испытаний приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Физико-механические свойства продуктов омыления хлорированных
поликарбонатов ***

в хлорированном поликарбонате	в продуктах омыления	Содержание хлора, %		$[\eta]_1$, дЛ/г	$[\eta]_2$, дЛ/г	σ_1 , кГ/см ²	σ_2 , кГ/см ²	ε_1 , %	ε_2 , %
		в	в						
5	—	0,48	0,43	660	645	10	30		
8	1	0,47	0,41	650	850	5	40		
10	2,5	0,45	0,39	660	840	2	150		
22	12,5	0,40	0,35	630	800	1	30		
33	22,0	0,15	0,11	620	900	—	15		

* Характеристическую вязкость определяли вискозиметрически в хлороформе при 20°; индекс 1 обозначает исходный хлорированный поликарбонат, индекс 2 — продукт омыления; σ — предел прочности при разрыве, ε — удлинение при разрыве.

Как показывают значения характеристической вязкости продуктов омыления хлорированного поликарбоната, при омылении не происходит какого-либо значительного изменения молекулярного веса, что свидетельствует об отсутствии гидролиза сложноэфирной связи.

Были также сняты термомеханические кривые продуктов омыления на приборе Цетлина при постоянно приложенной нагрузке 1 кГ/см².

Как видно из рисунка, продукты омыления хлорированного поликарбоната имеют более высокие температуры течения, чем хлорированный по-

ликарбонат. Также надо отметить, что продукт омыления поликарбоната, содержащего 22% хлора, при 230—250° структурируется, и характер кривой не изменяется до достижения температуры 520—540°. Дальнейшее изменение характера кривой, очевидно, вызвано протеканием деструктивных процессов.

Продукты омыления хлорированного поликарбоната, в отличие от нехлорированного исходного поликарбоната, у которого полностью отсутствуют адгезионные свойства, обладают хорошей адгезией к стеклу, стали и другим поверхностям.

Выводы

1. Показана возможность омыления хлорметильных групп в хлорированном поликарбонате на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана; разработан метод омыления и установлены оптимальные условия проведения процесса.

2. Установлено, что продукты омыления хлорированного поликарбоната обладают более высокими механическими и адгезионными свойствами и температурой течения, чем хлорированный поликарбонат.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
13 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 3274156, 1966; РЖХим, 1С169П, 1968.
2. Пат. США 3356631, 1967; РЖХим, 7С434П, 1969.
3. W. J. Jackson, J. R. Caldwell, K. P. Regg, J. Appl. Polymer Sci., 12, 1713, 1968.
4. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, В. О. Аниашвили, Высокомолек. соед., Б12, 548, 1970.
5. R. Sheline, R. Fusion, The Systematic Identification of Organic Compounds, N. Y., 1935.

УДК 541.64

УРАВНЕНИЕ ГАММЕТА И КОНСТАНТЫ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ

A. B. Чернобай, Ж. Х. Зеличенко

В работе [1] показано, что активности ряда мономеров к однотипному полимерному радикалу и их константы гомополимеризации изменяются симбатно. Это можно представить в виде

$$(k_2/k_1)^m = (1/r_1)^n, \quad (1)$$

где k_1 и k_2 — константы гомополимеризации стандартного и замещенного мономеров соответственно, r_1 — первая константа сополимеризации замещенных мономеров со стандартным, а m и n — коэффициенты степенной зависимости. Логарифмируя (1), получаем

$$m \lg \frac{k_2}{k_1} = n \lg \frac{1}{r_1} \quad (2)$$

Так как реакции гомо- и сополимеризации *пара*-замещенных мономеров стирола подчиняются уравнению Гаммета, то $\lg \frac{k_2}{k_1} = \rho\sigma$; $\lg \frac{1}{r_1} =$