

эта величина получена при ряде упрощающих предположений, такое совпадение указывает на принципиальную возможность объяснения наблюдаемого уменьшения второго момента линии ЯМР полиарилатов наличием крутильных колебаний фенильных колец.

Широкий температурный интервал таких переходов в стеклообразных полиарилатах связан, по-видимому, с постепенным увеличением угловой амплитуды вращательных качаний с ростом температуры. Отметим, что колебательными движениями участков основной и боковых цепей макромолекул часто объясняют плавное сужение линии ЯМР в ряде полимеров (полиэтилентерефталат, полистирол, полипропилен и др.) [7].

В заключение следует сказать, что более детальные результаты могут быть получены на пути рассмотрения более сложных моделей, когда колебания ядер происходят в разных плоскостях около различных направлений с учетом конкретной модели упаковки макромолекул.

Выводы

Предложен механизм крутильных колебаний фенильных колец для объяснения постепенного сужения линии ЯМР полиарилатов в стеклообразном состоянии.

Теоретически рассмотрено влияние вращательных гармонических колебаний на второй момент системы из двух ядер, каждое из которых совершает колебания с малой угловой амплитудой в одной плоскости, на примере полиарилата Г-2.

Казанский государственный
университет

Поступила в редакцию
16 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, В. И. Шепелев, П. М. Валецкий, Сб. Спектроскопия полимеров, изд-во «Наука думка», 1967, стр. 86.
2. Г. П. Михайлов, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., 8, 767, 1966.
3. Г. П. Михайлов, М. П. Эйдельмант, Высокомолек. соед., 2, 287, 1960.
4. L. Sutton, Tables of Interatomic Distances, London, 1958.
5. E. R. Andrew, R. G. Eades, Proc. Roy. Soc., 216A, 398, 1953.
6. И. С. Березин, И. П. Жидков, Методы вычислений, т. I, Физматгиз, 1959.
7. A. E. Woodward, Pure and Appl. Chem., 12, 341, 1966.

УДК 541.64:678.674

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИКАРБОНАТОВ

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

Целью данной работы являлось изучение возможности введения активного атома хлора в алифатическую цепь поликарбоната на основе 2,2-ди-(4-оксифенил) пропана, установление оптимальных условий проведения указанного процесса, получение продуктов с различным содержанием хлора и исследование свойств полученных продуктов.

Экспериментальная часть

В качестве хлорирующего агента использовали газообразный хлор. Хлорированию подвергали 10%-ный раствор предварительно высушенного поликарбоната в тетра-хлорэтаноле.

Реакцию проводили в четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником, термометром и капилляром с внутренним диаметром 0,3 мм.

Процесс хлорирования инициировали введением в раствор поликарбоната перекиси бензоила и освещением его видимым светом фотографической лампы мощностью в 300 вт.

Освещение применяли как для превращения молекулярного хлора в атомарный [1], так и для предотвращения хлорирования ароматических ядер полимера [2].

Хлор из баллона перед введением в раствор поликарбоната тщательно очищали от воды, хлористого водорода и кислорода, так как вода в присутствии HCl может вызвать деструкцию полимера в процессе хлорирования, а в присутствии кислорода в реакционной системе наблюдается сильное ингибирование хлорирования, обусловленное образованием перекисных соединений [3, 4]. Для удаления указанных примесей газ пропускали над раскаленным древесным углем, затем через трубку со стеклянным волокном, промывали водой и сушили над CaCl_2 , P_2O_5 и конц. H_2SO_4 . Необходимость исключения попадания влаги в реакционную среду вызвана тем, что в присутствии влаги помимо гидролиза полимера может происходить образование радикалов OH в результате взаимодействия Cl_2 и H_2O . Вследствие этого, наряду с галоидированием может иметь место и введение OH -групп в молекулу хлорируемого полимера [1].

С целью удаления из хлорированного раствора полимера хлористого водорода, образовавшегося в ходе реакции и растворенного хлора, первоначально был применен метод, основанный на промывке раствора концентрированным водным раствором бикарбоната натрия, с последующей тщательной промывкой водой для удаления солей [5, 6]. Однако было установлено, что при этом происходит частичное замещение связанных атомов хлора гидроксильными группами, приводящее к понижению содержания хлора в продукте хлорирования на 30–40%. Предположение о замещении хлора на OH -группы подтверждается появлением в ИК-спектрах полосы поглощения в области 3300–3600 см^{-1} . В дальнейшем был применен метод, основанный на продувке раствора после хлорирования высушенным воздухом, очищенным пропусканием через активированный уголь.

В качестве осадителей применяли гексан, гептан, ацетон, низшие спирты и др., однако наилучшим осадителем оказалась смесь гексана и ацетона в соотношении 2 : 1 (по объему).

Обсуждение результатов

С целью определения оптимальной скорости пропускания хлора были проведены опыты с различной скоростью подачи его в реакционную смесь. Продолжительность каждого опыта составляла 60 мин., хлорированию подвергали раствор 4 г поликарбоната в 40 мл тетрахлорэтана. Температуру реакции поддерживали в пределах 30–32°. Результаты опытов приведены на рис. 1.

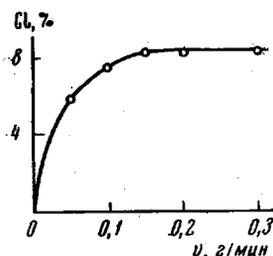


Рис. 1

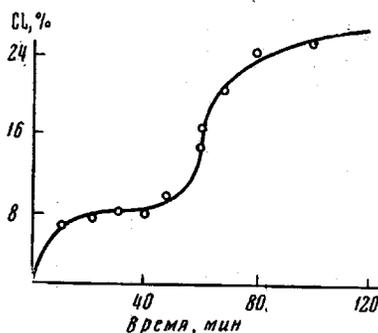


Рис. 2

Рис. 1. Содержание хлора в продуктах хлорирования в зависимости от скорости введения хлора (v) в реакционную смесь. Продолжительность реакции 60 мин., температура 30–32°

Рис. 2. Влияние продолжительности хлорирования на содержание хлора в продуктах реакции

Как видно из рис. 1, оптимальная скорость пропускания хлора при принятых условиях эксперимента составляет 0,15 г/мин. Дальнейшее увеличение скорости подачи хлора не приводит к увеличению содержания хлора в продукте реакции.

Попытка установить оптимальное количество перекиси бензоила, применяемой для увеличения скорости хлорирования не имела успеха, так как

не удалось найти какой-либо закономерности между степенью хлорирования и количеством добавленной перекиси бензоила. Так, при проведении опытов в одинаковых условиях было найдено, что в случае проведения процесса в отсутствие перекиси образуется продукт, содержащий 8,0—8,2% хлора; в присутствии 1 вес. % перекиси содержание хлора составляет 16%, а при содержании перекиси бензоила в количестве 0,5; 1,5 и 2 вес. % содержание хлора в продуктах реакции составляло соответственно 3,5; 13 и 8%.

В дальнейшем опыты проводили при скорости пропускания хлора 0,15 г/мин при 30—32° и в присутствии 1,0 вес. % перекиси бензоила.

Для выяснения зависимости степени хлорирования от продолжительности процесса были проведены опыты продолжительностью от 10 до 120 мин. Как видно из рис. 2, уже через 10 мин. хлорирования образуется продукт, содержащий 6—8% хлора, после чего наблюдается стабилизация процесса, и дальнейшее увеличение продолжительности хлорирования вплоть до 60 мин. не сопровождается увеличением содержания хлора в полимере.

Это явление можно объяснить присутствием в реакционной среде определенного количества кислорода, который в процессе галогенирования образует перекисные радикалы с исходным продуктом, ингибирующие хлорирование [1, 3].

При увеличении продолжительности процесса свыше 60 мин. наблюдается дальнейшее повышение содержания хлора в продуктах реакции.

При принятых условиях хлорирования получены продукты с разным содержанием хлора (от 3 до 38%); по литературным данным в таких продуктах содержатся лишь группы $-\text{CH}_2\text{Cl}$ и $-\text{CHCl}_2$ с преобладанием первых [5, 6], что хорошо согласуется с полученными нами экспериментальными данными.

Физико-механические свойства хлорированного поликарбоната *

Содержание Cl в поликар- бонате, %	$[\eta]$, дл/г	σ_1 , кг/см ²	σ_2 , кг/см ²	Т. пл., °С	Потеря веса через 7 час., выдержки при		Диэлектрические свойства			
					150°	200°	tg δ	ϵ	ϵ_V	пробив- ное напря- жение, кв/мм
0	0,49	670	690	210	0,3	0,35	0,0115	3,5	$7 \cdot 10^{14}$	106
6,5	0,48	600	740	200	1,8	4,5	—	—	—	—
8	—	—	—	—	—	—	0,0053	3,5	10^{15}	61
10	0,45	620	810	190	0,8	—	—	—	—	—
13	0,44	640	840	190	—	—	0,0140	3,6	$4 \cdot 10^{12}$	68
16	0,44	610	—	—	—	9,0	—	—	—	—
21	0,39	610	—	180	—	—	0,0072	3,3	$5 \cdot 10^{13}$	73
24	0,35	700	—	175	6,0	14,8	—	—	—	—
27	0,26	620	—	170	—	—	—	—	—	—
33	0,20	600	—	170	—	—	—	—	—	—
38	0,15	600	—	170	9,0	20,0	0,0094	3,6	$6 \cdot 10^{14}$	110

* Характеристическую вязкость определяли вискозиметрически в хлороформе при 20°; σ_1 и σ_2 — предел прочности при разрыве образцов, изготовленных методами полива из раствора и прессованием (соответственно); диэлектрические свойства определяли при влажности 75%.

При изучении растворимости хлорированных поликарбонатов выяснилось, что по мере увеличения содержания хлора растворимость продуктов реакции возрастает. Продукты, содержащие 8% хлора и выше, хорошо растворимы в бензоле, стироле, метилметакрилате и других растворителях, вызывающих лишь набухание нехлорированного поликарбоната. Это можно объяснить уменьшением степени упорядоченности продуктов по мере увеличения содержания хлора, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа.

Основные физико-механические, термические и диэлектрические свойства полученных продуктов приведены в таблице.

Как видно из таблицы, с увеличением содержания хлора характеристическая вязкость продуктов понижается, однако продукты, содержащие менее 24% хлора, сохраняют достаточно высокую характеристическую вязкость. По мере увеличения содержания хлора также понижаются температуры плавления и термостабильность продуктов. Термостабильность хлорированных продуктов можно повысить введением в них таких стабилизаторов, как эпоксидные и оловоорганические соединения, а также карбонат кальция [5].

Что касается предела прочности при разрыве, то этот показатель у образцов, изготовленных методом полива из раствора, практически не зависит от содержания хлора, тогда как у образцов, изготовленных методом прессования, предел прочности при разрыве повышается по мере увеличения содержания хлора. Это, очевидно, связано со структурированием продуктов, что подтверждается уменьшением их растворимости.

Диэлектрическая проницаемость ϵ с изменением содержания хлора в продукте практически не изменяется, а тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ у хлорированных продуктов ниже, чем у исходного поликарбоната. Продукты хлорирования обладают более низким удельным объемным электрическим сопротивлением ρ_v , и пробивное напряжение (за исключением продукта с 38%-ным содержанием хлора) у хлорированного поликарбоната ниже, чем у исходного.

Выводы

1. Показана возможность хлорирования поликарбоната на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана и найдены оптимальные условия проведения процесса хлорирования без существенного изменения молекулярного веса исходного образца.

2. Установлено, что продукты хлорирования поликарбоната имеют более высокую механическую прочность, чем исходный поликарбонат.

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

Поступила в редакцию
17 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. У. Уотерс, Химия свободных радикалов, Изд-во иностр. лит., 1948.
2. М. Tomikawa, Н. Kaji, K. Ueda, Kobunshi Kagaku, 24, 266, 385, 1967; Chem. Abstrs, 68, 40263, 1968.
3. R. G. Dickinson, J. A. Laermakers, J. Amer. Chem. Soc., 54, 3852, 1932.
4. M. S. Khargash, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 55, 2462, 1933.
5. Пат. США 3274156, 1966; РЖХим. 1С169, 1968.
6. W. J. Jackson, J. Caldwell, K. P. Perry, J. Appl. Polymer Sci., 12, 1713, 1968.

УДК 678.84

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ПОЛИАЛЮМОФЕНИЛСИЛОКСАНА

А. А. Жданов, К. А. Андрианов, М. М. Левицкий

Для полиметаллоорганосилоксанов, описанных в литературе, высокий молекулярный вес достигали лишь путем построения полимерной металлоорганосилоксановой цепи за счет введения чисто силоксановых фрагментов той или иной длины между гетероатомами. При этом, естественно,