

Термомеханические испытания проводили на модифицированном консистометре Хеплера. Из рис. 3 видно, что полибензидиндифеноксиацетамид имеет самую высокую температуру текучести.

Наличие мостика между фенильными группами в диамине понижает температуру текучести полимеров. Также значительно влияет на температуру текучести полимеров расположение аминогрупп в диамине; например полиамид на основе дихлорангидрида 4,4'-ди-(карбоксиметокси)дифенила и *n*-фенилендиамина имеет температуру текучести 360°, а полимер на основе *m*-фенилендиамина — 290°. Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что все полимеры обладают высокоупорядоченной структурой.

Полученные полимеры растворяются только в концентрированной серной кислоте, за исключением полибензидиндифеноксиацетамида, который вообще нерастворим.

Выводы

1. Получен и охарактеризован дихлорангидрид 4,4'-ди-(карбоксиметокси)дифенила и ряд полимеров на основе его и ароматических диаминов.
2. Показана возможность получения высокомолекулярных полиамидов из дихлорангидрида 4,4'-ди-(карбоксиметокси)дифенила и ароматических диаминов, обладающих пластическими свойствами и высокими температурами течения.

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

Поступила в редакцию
30 IX 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Голл. пат. 96097, 1960; Chem. Abstrs, 56, 14474, 1962.
2. В. В. К о р ш а к, Т. М. Ф р у н з е, Синтетические гетероцепные полиамиды, изд-во «Наука», 1962, стр. 33, 35, 45.
3. Г. С. К о л е с н и к о в, О. Я. Ф е д о т о в а, А б д е л ь-М о н е й м И б р а г и м Х а л и ф а, Ж. прикл. химии, 43, 2578, 1970.

УДК 541.64:678.744

ИЗУЧЕНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ β -ОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТА И β -ОКСИЭТИЛАКРИЛАТА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

Т. И. Усманов, Ф. И. Ибрагимов, Т. Г. Гафуров

Полимеры эпоксидных соединений в последние годы нашли большое применение в народном хозяйстве. Поэтому значительный интерес представляют полимеры и сополимеры непредельных эфиров, которые в своем составе содержат эпоксигруппы. В качестве таких мономеров последнее время используются глицидилметакрилат [1, 2] и аллилглицидиловый эфир [3].

Ивакура и Куросаки изучали [1] радикальную сополимеризацию глицидилметакрилата с акрилонитрилом и стиролом; в результате сополимеризации образовались волокнообразующие сополимеры, содержащие амино- и глицидилльные группы, которые в гомогенной среде были подвергнуты взаимодействию с аминами, аминокислотами и красителями. Известно, что сополимеры аллилглицидилового эфира с метилметакрилатом, бутилмета-

азоизомаляной кислоты (ДАК) полимеризуются с низким выходом (до 1%).

Метилметакрилат (промышленный продукт) очищали двукратной перегонкой, отбирали фракцию с т. кип. $96^\circ/680$ мм, n_D^{20} 1,4150.

Сополимеризацию проводили при различных мольных соотношениях (0,2% ДАК от веса мономеров, сумма мономеров 5 г) в стеклянных ампулах, которые перед запаиванием продували азотом. Запаивные ампулы ставили в термощкаф при $65 \pm 1^\circ$ для образования сополимеров. Растворимость устанавливали предварительными опытами. В качестве растворителя полученных сополимеров использовали бензол, а в качестве осадителя — гептан. Сополимеры высушивали в вакууме при 60° до постоянного веса (белые кристаллические порошки): они растворяются в ацетоне, бензоле, этаноле, хлороформе, ДМФ и нерастворимы в воде, диэтиловом эфире.

Эпоксидные группы в сополимерах определяли по методике [1] и рассчитывали состав сополимеров по эпоксидным группам.

Обсуждение результатов

В табл. 2 на рисунке приведены данные о сополимеризации ГОА и ГОМ с ММА. Полученные результаты показывают, что с увеличением содержания в смеси мономеров ГОА происходит понижение выхода продукта, но содержание эпоксидных групп в сополимере увеличивается. По мере расходования более активного мономера к растущему макрорадикалу начинают присоединяться молекулы ГОА.

Таблица 2

Сополимеризация ГОА и ГОМ с ММА

Мономеры	Мол. доля ГОА или ГОМ в исходной смеси, M_1	Время сополимеризации, часы	Выход, %	Содержание эпоксидных групп в сополимере, %	Мол. доля ГОА или ГОМ в сополимере, m_1
ГОА — ММА	0,9 *	16,5	8,6	18,1	0,556
	0,75	16,5	20,4	13,2	0,432
	0,5 *	1,5	35,6	12,3	0,408
	0,25	1,5	58,6	10,2	0,348
	0,1 *	0,5	59,2 **	5,1	0,205
ГОМ — ММА	0,9 *	28	7,6	16,1	0,527
	0,75	28	28,5	10,0	0,360
	0,5 *	8,5	51,5	7,0	0,267
	0,25	2,5	57,8	6,9	0,262
	0,1 *	3,5	86,1 **	4,7	0,185

* Данные этих опытов использованы при составлении графиков относительных активностей.

** Полимеризация проведена в присутствии 3 мл бензола.

При этом содержание звеньев ГОА достигало около 56 мол. %.

Для системы ГОМ—ММА установлено, что при большой концентрации ГОМ в исходной мономерной смеси (90 мол. %) были получены сополимеры, в которых содержание звеньев ГОМ составляет около 53 мол. %. В обеих системах степень превращения уменьшается с увеличением содержания ГОА и ГОМ.

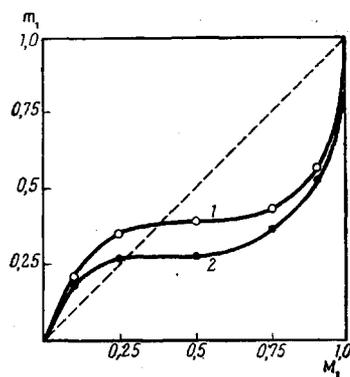
Расчет константы сополимеризации был произведен по интегральному уравнению Майо и Льюиса [5]. Как показывают значения относительных активностей мономерных пар ГОА—ММА, ГОМ—ММА (см. табл. 3), ММА является более активным компонентом при сополимеризации, чем ГОА и ГОМ. Кривая состава сополимера (рисунок) соответствует случаю, когда реакция между разнородными радикалами и мономерами ($R_2 - M_1$

и $R_1 - M_2$) протекает легче, чем между однородными. Тогда процесс протекает при равных значениях r_1 и r_2 , величины которых меньше единицы и сополимер обогащен тем компонентом, константа сополимеризации которого больше. Из приведенного рисунка следует также, что данные системы не образуют азеотропного сополимера. Кроме того, произведение констант сополимеризации характеризует способность радикалов к чередованию, и сополимер имеет достаточно регулярное строение.

После того, как были определены r_1 и r_2 для систем ГОА—ММА и ГОМ—ММА, было интересно подсчитать факторы активности Q (удельная активность) и e (полярность) для мономеров ГОА и ГОМ.

По имеющимся данным [6] мы подсчитали средние значения Q и e ; они составляют соответственно $Q = 0,48$ и $e = -0,89$. На этом основании по данным сополимеризации мы рассчитали параметры Q и e Алфрея и Прайса [7] для ГОА ($Q = 0,32$, $e = 0,30$) и ГОМ ($Q = 0,16$, $e = 0,24$, см. табл. 3).

Найденные величины могут быть использованы для определения относительных активностей при сополимеризации ГОА и ГОМ с другими винильными мономерами без предварительных экспериментальных исследований. Что касается полярности, то она для акриловых эфиров выражается знаком + [1, 8].



Состав сополимеров ГОА—ММА (1) и ГОМ—ММА (2); M_1 — молярная доля в исходной смеси, m_1 — в сополимере

Таблица 3

Константы относительных активностей мономеров и факторы активности Q и e

M_1	M_2	r_1	r_2	$r_1 r_2$	Q_1	e_1
ГОА	ММА	$0,46 \pm 0,01$	$0,52 \pm 0,01$	0,239	0,32	0,3
ГОМ	ММА	$0,12 \pm 0,02$	$2,3 \pm 0,03$	0,276	0,16	0,24

Для характеристики сополимеров были сняты их ИК-спектры. ИК-спектры сополимеров ГОА—ММА, ГОМ—ММА состоят из полос, имеющих характеристические частоты эпоксидной группы 860 см^{-1} , для С—О 1200 см^{-1} , С=О 1735 см^{-1} и СН₃ 2975 см^{-1} . В спектре отсутствуют полосы для С=C-связи. Спектры наглядно подтверждают, что сополимеры образуются за счет раскрытия двойных связей с сохранением эпоксигрупп.

Выводы

1. Изучена сополимеризация глицидилового эфира β -оксиэтилакриловой кислоты (ГОА) и глицидилового эфира β -оксиэтилметакриловой кислоты (ГОМ) с метилметакрилатом (ММА) в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты. Синтезированы новые сополимеры, которые в своем составе содержат до 18% эпоксигрупп. Сняты ИК-спектры для сополимеров.

2. Определены относительные активности для системы ГОА—ММА ($r_1 = 0,46 \pm 0,01$; $r_2 = 0,52 \pm 0,01$), ГОМ—ММА ($r_1 = 0,12 \pm 0,02$; $r_2 = 2,3 \pm 0,03$). Подсчитаны факторы активности для ГОА ($Q = 0,32$, $e = 0,3$), для ГОМ ($Q = 0,16$, $e = 0,24$).

Научно-исследовательский институт
химии и технологии
хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию
14 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И в а к у р а, Т. К у р о с а к и, Н. Н а к а б а я ш и, Химия и технология полимеров, 1961, № 9, 82.
2. М. Ф. С о р о к и н, И. М. К о ч н о в, Лакокрасочные материалы и их применение, 1963, № 4, 10.
3. М. Ф. С о р о к и н, Э. Л. Х и н ч и н а, Лакокрасочные материалы и их применение, 1962, № 5, 10; 1963, № 4, 5.
4. Пат. США 2384119, 1945, Chem. Abstrs. 40, 2459, 1946; М. А. А с к а р о в, С. Р. П и н х а с о в, Химия и физико-химия природных и синтетических полимеров, 1964, вып. 2, стр. 142.
5. F. R. M a y o, E. M. L e w i s, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
6. Ф. М а й о, Химия и технология полимеров, 1967, № 5, 3.
7. T. A l f r e y, C. C. P r i c e, J. Polymer Sci., 2, 101, 1947.
8. Ц у р у т а Т э й д з и, Реакции получения синтетических полимеров, Госхимиздат, 1963, стр. 81.

УДК 541.64+547.381

К ВОПРОСУ О СТРОЕНИИ ПОЛИ- α -ХЛОРАКРОЛЕИНА

*М. Ф. Шостаковский, В. З. Анненкова, В. М. Аннежкова,
Л. М. Добрынина*

Настоящая работа является продолжением исследований по изучению строения поли- α -хлоракролеина, полученного в присутствии окислительно-восстановительной системы $\text{FeSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ [1].

Экспериментальная часть

Полярграфическое измерение содержания свободных альдегидных групп проводили на полярографе ПЭ-312 при чувствительности $S=20$. Ртутный капольный электрод обладал следующими характеристиками: $m = 1,521 \text{ мг/сек}$, $i = 1,18 \text{ сек}^{-1}$. В качестве фона при полярографировании использовали 0,1 М раствор $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$ в диметилформамиде. Навеску полимера в 0,01 моля помещали в мерную колбу емкостью 10 мл и растворяли в диметилформамиде. Для полярографирования в термостатированный электролизер помещали 1 мл приготовленного раствора полимера и разбавляли в 20 раз раствором фона. Через раствор пропускали ток азота для удаления кислорода. Полярографировали при 20°, начиная с $E = -1\text{в}$. Количественное содержание альдегидных групп рассчитывали по уравнению Ильковича [2]

$$i = 605 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot c \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/3}$$

Окисление поли- α -хлоракролеина 20%-ной H_2O_2 проводили при 25° в течение 48 час. Для очистки полимер промывали водой и пересаждали из раствора в диоксане водой.

Окисление полимера концентрированной HNO_3 проводили при 50°. После окончания выделения бурых паров NO_2 полимер промывали водой и пересаждали как в предыдущем случае.

Окисление полимера 3%-ным раствором KMnO_4 проводили в токе азота при 25° в течение 48 час. Полимер вместе с выделившейся MnO_2 отфильтровывали, промывали водой. Для отделения от MnO_2 осадок промывали диметилформамидом, а растворившийся полимер осаждали водой.

Гидрирование поли- α -хлоракролеина проводили при атмосферном давлении и 25°. В прибор для гидрирования вносили 1,5 г полимера, растворенного в 100 мл диоксана. По окончании поглощения водорода раствор отфильтровывали от катализатора, а полимер осаждали водой.

Обсуждение результатов

Изучение свойств поли- α -хлоракролеина, полученного в присутствии системы $\text{FeSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, показало, что в его составе содержится до 80 мол. % альдегидных групп, около 3% двойных связей $-\text{C}=\text{C}-$ и близкое к рас-