

Сигнал при 0,06 δ принадлежит эталону — гексаметилдисилоксану, при 0,95 δ — концевым CH_3 -группам БС, сигнал в области 1,3 δ — протонам «внутренних» метиленовых групп — $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{СK}$, сигнал при 1,7 δ — метиленовым протонам СК, АК и БС типа $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$, сигнал при 2,35 δ — протонам метиленовых групп АК и СК, соседних с карбонилом — $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \overset{\underset{\parallel}{\text{O}}}{\text{C}} -$, сигнал при 3,6 δ — протонам ДЭГ

типа $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 -$, сигнал при 4,2δ — протонам ДЭГ и БС типа $-\text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} -$.

По соотношению площадей сигналов при 0,95 и 2,35 δ и в области 1,3—1,7 δ можно определить содержание СК и АК в сополимере. Из рис. 4 видно, что уже при мольном соотношении АК : СК = 3 : 1, полимер приобретает способность к кристаллизации (линия ЯМР становится двухкомпонентной). С увеличением доли СК растет и динамическая степень кристалличности полиэфира (рис. 5).

Выводы

- Изучена молекулярная подвижность и способность к кристаллизации полиэфирных пластификаторов на основе адициновой кислоты и различных гликолов и на основе адициновой кислоты, себациновой кислоты и диэтиленгликоля.

- Показано, что сополиэфиры адициновой и себациновой кислот с диэтиленгликolem способны к кристаллизации, если содержание себациновой кислоты не меньше 25%.

Научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
9 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

- Я. Г. Урман, Т. С. Храмова, В. Г. Горбунова, Р. С. Барштейн, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., А12, 160, 1970.
- А. Н. Любимов, А. Ф. Вареник, И. Я. Слоним, Заводск. лаб., 28, 991, 1962.
- И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, изд-во «Химия», 1966.
- T. Shiba t a, K. Hikichi, M. Kaneko, Repts Progr. Polymer Phys. Japan, 10, 387, 1967.

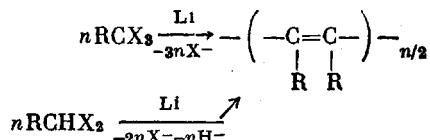
УДК 541.64:542.952/954

СИНТЕЗ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ

*В. Б. Петринска, Ю. Г. Кряжев, Э. И. Бродская,
Г. А. Кравченко*

Как сообщено [1,2], дегалогенирование полигалогенметанов металлическим литием в среде тетрагидрофурана (ТГФ) приводит к образованию полимеров с системой сопряженных связей (ПСС). Эта реакция («полиеновая конденсация») значительно расширяет возможности синтеза ПСС, позволяя получать полимеры с самыми различными боковыми заместителями, если в качестве исходных веществ использовать соединения общей форму-

лы RCX_3 или RCHX_2 (X — галоген), согласно схемам



Как известно, в галогенсодержащих соединениях наименьшей подвижностью обладают атомы фтора. Поэтому, если в рассматриваемых исходных веществах для полиеновой конденсации R представляет собой атом F или фторсодержащий радикал, то можно ожидать сохранения значительного количества фтора в образующемся полимере.

Для исследования возможности получения фторсодержащих ПСС указанным методом нами было осуществлено дегалогенирование трибромфторметана (БФМ) и n -фторфенилтрихлорметана (ФФХМ). В таблице приведены некоторые из полученных данных. Для сравнения приведен также результат дехлорирования фенилтрихлорметана (ФХМ) (подробно о дехлорировании ФХМ см. [2]).

Характеристика полученных полимеров
(Концентрация исходного вещества 0,1 моля/100 мл ТГФ, количество добавляемого в реакционную среду лития 4 моля на 1 моль исходного галогенида)

Опыт, №	Исходное вещество	Условия опыта *		Выход, %	Найдено, %					
		температура, °С	время, часы		С	Н	Cl	Br	F	\bar{M}_n
1	CFBr_3	-10	4	72	33,69	1,31	—	42,39	19,79	9000
		20	2		33,35	1,31		42,99	19,40	
2	$n\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CCl}_3$	-20	4	92	77,51	4,31	5,32	—	11,92	13000
					77,55	4,19	5,33		12,41	
3	$n\text{-FC}_6\text{H}_4\text{CCl}_3$	-20	4	92	81,27	4,94	2,38	—	10,68	—
		20	16		81,44	4,95	2,36		10,67	
4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$	-7	6	62	82,89	5,17	10,10	—	—	5500
							10,49	—	—	

* В опытах 1 и 3 синтез полимеров проводили сначала при минусовой температуре, затем — при комнатной.

** В опытах 1 и 3 приведены результаты исследования растворимой части. Некоторый дебаланс в данных элементного анализа (3% в опыте 1 и менее 1% в опытах 2 и 3) обусловлен характерным для полиенов комплексообразованием с кислородом воздуха.

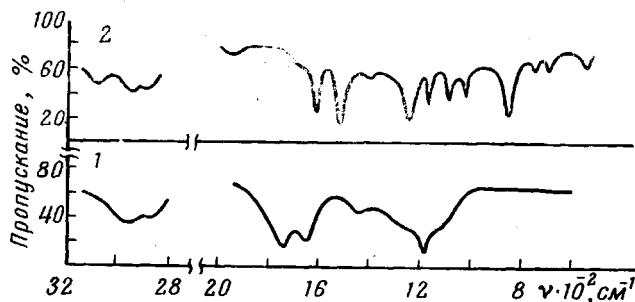
ФФХМ отличается большей активностью в реакции полиеновой конденсации, чем ФХМ. Если для ФФХМ реакция образования полимера идет бурно даже при -35° , то для ФХМ процесс с заметной скоростью проходит лишь при температуре выше -7° . Из сравнения опытов 2 и 4 (таблица) видно, что даже при более низкой температуре и меньшей продолжительности реакции процесс дехлорирования ФФХМ идет глубже и образуется полимер с меньшим содержанием Cl и большим молекулярным весом и выходом, чем в случае ФХМ. При повышении температуры на завершающей стадии дехлорирования ФФХМ происходит застудневание реакционной смеси, и продукт является частично нерастворимым, сплошным полимером (содержание растворимой в диоксане фракции в опыте 3 составляет 40%). Одной из причин образования трехмерной структуры, очевидно, является участие атомов F в реакции дегалогенирования. Это видно, в частности, из заниженного содержания фтора в полимерах ФФХМ.

Полимеры, полученные из ФФХМ при -20° , растворимы в бензоле, диоксане, четыреххлористом углероде, ТГФ и нерастворимы в алифатических углеводородах, спиртах, эфире, ацетоне.

По сравнению с полифенилметицами, образующимися при дехлорировании ФХМ, эти полимеры имеют более глубокую, красновато-коричневую окраску.

БФМ при взаимодействии с Li в ТГФ образует темно-коричневые полимеры, растворимые в ацетоне, которые, однако, уже в процессе переосаждения начинают терять растворимость, и при хранении содержание нерастворимой части постепенно возрастает. Заниженное содержание F (в среднем 2 атома F на 5 атомов С) свидетельствует о том, что одновременно с дебромированием имеет место и дефторирование БФМ.

В ИК-спектрах полимеров (рисунок), полученных на основе ФФХМ, наблюдаются полосы *n*-замещенного бензола при 530, 835, 1018, 1070, 1100, 1400, 1510, 1600, 1905, 3030, 3050 cm^{-1} и полосы связи C—F при 1160 и 1240 cm^{-1} .



ИК-спектры продукта дегалогенирования ФХМ: 1 — опыт 1 таблицы; 2 — опыт 2 таблицы;

Под влиянием сильноакцепторных свойств фтора полоса бензольного кольца в области 1480—1520 cm^{-1} смещена в коротковолновую область (1510 cm^{-1}). Кроме этого имеются слабые полосы при 700, 755, 1450 cm^{-1} , характерные для монозамещенного бензола. Значение частоты полосы неплоскостных деформационных колебаний *n*-замещенного бензольного кольца (835 cm^{-1}) характерно только для одного *n*-замещенного кольца и, следовательно, в полимере практически отсутствуют поперечные мостики

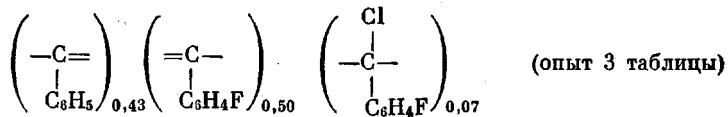
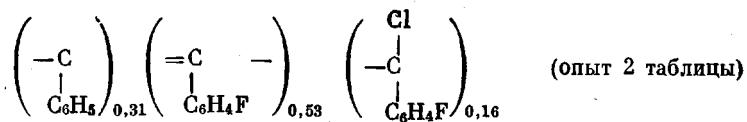
$$\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}- \\ | \quad | \end{array}$$
, которые могли образоваться в результате межмолекулярного дефторирования двух фторсодержащих звеньев. С увеличением продолжительности реакции возрастает отношение интенсивностей полос моно- и *n*-замещенного бензола (755 и 835 cm^{-1} соответственно), что свидетельствует о частичном замещении F на Li (с последующим замещением Li на H в процессе обработки полимера).

ИК-спектр полимера из ФФХМ не может служить подтверждением образования полиеновой цепи, так как валентные колебания олефиновых связей в полиенах с ароматическими заместителями не проявляются [3]. Однако наличие в полимере системы сопряженных связей доказывают УФ-спектры, в которых наблюдается характерный для ПСС батохромный спад до 500 мкм с перегибом в области 240 мкм , обусловленным длинноволновым переходом бензольных ядер.

В случае полимера из БФМ, не содержащего бензольных ядер, ИК-спектр однозначно свидетельствует о наличии системы сопряженных двойных связей, которые дают характерную широкую полосу с максимумом при 1640 cm^{-1} (асимметричные колебания C=C) и полосу при 1740 cm^{-1} (симметричные колебания C=C). Сдвиг этих полос в коротковолновую область вызван присутствием атомов фтора при двойных связях полиеновой цепи.

В соответствии с приведенными выше данными, полученным полимерам может быть приписан следующий приближенный состав, хорошо согласующийся с результатами элементного анализа (указаны мольные доли звеньев): полимер на основе БФМ ($-\text{CH}=$)_{0,46} (=CBr—)_{0,19} ($-\text{CF}=$)_{0,35};

полимеры на основе ФФХМ—



Полученные фторсодержащие полиены дают характерный для полимеров с системой сопряжения сигнал ЭПР — узкий синглет, соответствующий концентрации неспаренных электронов $0,4-1 \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$, и имеют электропроводность $10^{-14}-10^{-15} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 20°C с энергией активации проводимости $0,6-2,3 \text{ эВ}$.

Как показали кривые потери веса и ДТА при нагревании на воздухе, полимеры на основе ФФХМ обладают большей стабильностью, чем аналогичные продукты из ФХМ, не содержащие фтора, но примерно с таким же содержанием хлора. Продукты поликонденсации ФФХМ имеют более высокую (на $50-70^\circ$) температуру начала потери веса и характеризуются значительно меньшим тепловым эффектом деструкции.

Экспериментальная часть

В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, трубкой для ввода газа и термометром, помещали 300 мл ТГФ и 64 г ФФХМ (х.ч.) или соответственно 135 г ФХМ (х.ч.). После продувания смеси азотом в течение 15 мин. и терmostатирования при непрерывном токе азота добавляли свежеприготовленную стружку лития такими порциями, чтобы температура реакционной смеси не превышала заданную. Все необходимое количество Li (8,4 г) вводили в течение 1 часа. Полимер осаждали метанолом, очищали пятикратным переосаждением из бензола (в случае ФХМ из ацетона) в метанол и сушили в вакууме при 40° .

Электропроводность полимеров измеряли в вакууме (10^{-3} мм) с помощью усилителя У1-2 при напряжении 50 в. Образцы запрессовывали в кварцевый капилляр под давлением $\sim 100 \text{ кГ/см}^2$.

Молекулярный вес определяли методом обратной эбуллиоскопии (термисторный микрометод).

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-10. Полимеры запрессовывали в таблетки с KBr (5 мг на 400 мг KBr).

УФ-спектры снимали на спектрофотометре СФ-4А в 0,1%-ном растворе в диоксане.

Термоокислительную деструкцию исследовали на дериватографе при скорости нагревания на воздухе 3,5 град/мин.

Выводы

1. Получены растворимые фторсодержащие полимеры с системой сопряженных связей путем дегалогенирования трибромфторметана и *n*-фторфенилтрихлорметана металлическим литием в среде тетрагидрофурана.

2. Полученные полимеры имеют молекулярный вес 9000—13000, электропроводность $10^{-14}-10^{-15} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и дают характерный для полимеров с системой сопряжения сигнал ЭПР.

3. Строение полимеров подтверждено методами ИК- и УФ-спектроскопии.

Иркутский институт
органической химии
СО АН СССР

Поступила в редакцию
11 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

- Ю. Г. Кряжев, В. Б. Петринская, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2779.
- Ю. Г. Кряжев, В. Б. Петринская, Э. И. Бродская, Высокомолек. соед., А11, 2609, 1969.
- П. П. Кисилица, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1959.