

## РОДАНИРОВАНИЕ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

B. E. Солодкин

Для получения высокомолекулярных пленкообразующих материалов с повышенным значением диэлектрической проницаемости существуют определенные теоретические предпосылки. Так, в работах Михайлова с сотр. [1—3] показано, что увеличение диэлектрической проницаемости в полимеров связано с наличием в их составе звеньев, содержащих алкильные или алкоксильные радикалы с концевыми полярными группами.

Известные полимеры с относительно высоким значением  $\epsilon$  (более 10) содержат в своем составе радикалы, оканчивающиеся нитрильной группой — CN, дипольный момент которой равен  $\sim 3,5$  дебая. Однако такое же значение дипольного момента имеет тиоцианатная группа — SCN [4], и это позволяет предположить, что полимеры, содержащие группы — SCN в боковой цепи монозвена, будут также иметь повышенное значение диэлектрической проницаемости.

Сведения о получении полимеров с алкилроданидными боковыми группами, с целью увеличения их полярности, в литературе отсутствуют. Описан лишь способ получения инсектофунгицида поливинилоксиэтилроданида катионной полимеризацией соответствующего мономера [5].

С другой стороны, отмечается, что полимеризация, например оксиалкилакрилатов с полярными концевыми группами, тем более затруднена, чем полярнее эти группы [6], а полимеризацию эпициангидрина вообще осуществить не удается [7]. Поэтому более рациональным представляется способ получения полимеров с тиоцианатными группами родированием хлорсодержащих полимеров.

Настоящая работа посвящена получению некоторых родированных полимеров реакцией замещения атома хлора на группу — SCN.

В качестве исходных полимеров были выбраны цели- $\beta$ -хлорэтилметакрилат (ПХЭМ) и полизихлоргидрин (ПЭХГ); характеризующие их данные приведены в таблице. В качестве роданирующего агента использовали роданид натрия, в качестве реакционной среды ацетон или метилэтилкетон. Поскольку образующийся в результате реакции NaCl в этих растворителях не растворяется, процесс родирования необратим.

Полученные полимеры многократно переосаждали из ацетонового раствора в воду до отсутствия реакции раствора на родан-ион при добавлении FeCl<sub>3</sub> и сушили в вакуумном шкафу при 50—60°. В родированных полимерах определяли содержание хлора, серы и азота, причем значения степени замещения, вычисленные по результатам трех анализов, удовлетворительно совпадали.

Предварительные исследования начальной стадии реакции (до степеней превращения 20—30 мол. %) показали, что скорость реакции сильно зависит от концентрации роданида натрия и, соответственно, от его избытка в реакционной смеси. В дальнейшем, начальную концентрацию роданида натрия брали максимально возможной, исходя из его растворимости в выбранных растворителях (2—2,5 моль/л); избыток его по отношению к стехиометрическому количеству составлял 200%.

Характеристика исходных хлорсодержащих и родированных полимеров

Полимер	[ $\eta$ ] <sup>*</sup> в ацетоне	$n_D^{20}$	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Элементный состав									
				вычислено					найдено				
				C	H	Cl	S	N	C	H	Cl	S	N
ПХЭМ	0,25	1,499	1,29	48,5	6,0	24,0	—	—	50,3	6,4	21,8	—	—
ПЭХГ	0,47	1,512	1,22	38,9	5,4	38,4	—	—	38,8	5,4	36,1	—	—
ПРЭМ	0,23	1,533	1,19	49,0	5,3	1,7	17,4	7,7	53,3	5,5	2,25	17,5	7,75
ПЭРГ	0,23	1,538	1,20	40,3	4,9	20,6	12,9	5,6	39,5	5,2	20,4	12,9	5,7

\* [ $\eta$ ] ПЭХГ определяли в тетрагидрофуране.

Из рис. 1 видно, что скорость реакции зависит от температуры и со временем уменьшается. Замедление роданирования связано исключительно с уменьшением концентрации  $\beta$ -хлорэтилметакрилатных звеньев, поскольку в начальной стадии концентрация роданида натрия практически не меняется, а добавление роданида натрия в количестве, приводящем его концентрацию к исходной, в конце реакции не приводит к ее ускорению. (NaSCN добавляли через 56 час. после начала реакции, кривая 2).

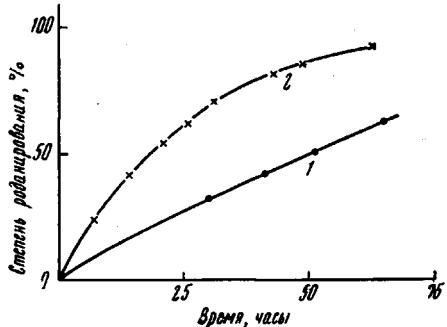


Рис. 1

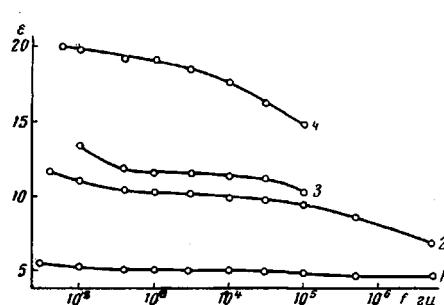


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость степени роданирования ПХЭМ от времени реакции; растворитель — ацетон (1) и смесь метилэтилкетона с ацетоном (2). Температура реакции 59° (1) и 79° (2).

Рис. 2. Частотные зависимости  $\epsilon$  полимеров ПХЭМ (1), ПРЭМ (2), ПЭХГ (3) и ПЭРГ (4); 23°

Нами был получен полироданэтилметакрилат (ПРЭМ), содержащий 92% этилроданидных звеньев, а также роданированный полиэпихлоргидрин (ПЭРГ) со степенью замещения 41%; их характеристики приведены в таблице.

На рис. 2 представлены частотные зависимости диэлектрической проницаемости полученных и исходных полимеров. Видно, что диэлектрическая проницаемость роданированных полимеров значительно выше, чем исходных хлорсодержащих, во всем исследованном диапазоне частот. При этом ПРЭМ имеет примерно такое же значение  $\epsilon$  ( $\approx 10.0$ ), как и поли- $\beta$ -цианэтилметакрилат [2, 8].

#### Выходы

1. Получены полимеры, содержащие полярную тиоцианатную группу — SCN, путем роданирования хлорсодержащих полимеров.

2. Показано, что диэлектрическая проницаемость полимеров, содержащих в боковой цепи концевую группу — SCN, значительно выше, чем исходных хлорсодержащих полимеров, и равна диэлектрической проницаемости полимеров аналогичного строения, но содержащих нитрильную группу.

Научно-исследовательский институт  
лакокрасочной промышленности

Поступила в редакцию  
25 I 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

- Г. П. Михайлов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 6, 404, 1961.
- Г. П. Михайлов, А. И. Артюхов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., А10, 1755, 1968.
- Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов, М. М. Котон, Высокомолек. соед., А11, 1140, 1969.
- A. L. McConnell, Tables of Experimental Dipole Moments, Freeman, San Francisco — London, 1963.
- Пат. США 3223685, 1965.
- Л. А. Максанова, Т. И. Годовикова, С. С. Новиков, В. А. Шляпочников, Труды Восточно-Сибирского технологического института, 1, вып. 2, 109, 1966.
- P. E. Wei, P. E. Butler, J. Polymer Sci., 6, A-1, 2461, 1968.
- В. П. Закордонский, Т. М. Полонский, Вестник Львовского университета, серия химич., вып. 9, 1967, 76.