

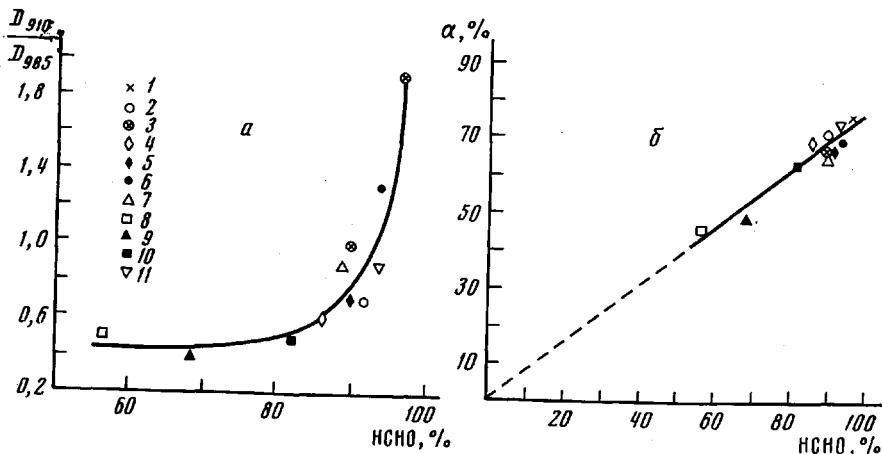
**СОСТАВ ТРИОКСАННЫХ СОПОЛИМЕРОВ И ЕГО ВЛИЯНИЕ
НА КОНФОРМАЦИОННУЮ И КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ
УПОРЯДОЧЕННОСТЬ ОКСИМЕТИЛЕНОВЫХ ЦЕПЕЙ**

M. Михайлов, Л. Терлемезян

Ранее [1, 2] было показано, что конформационная и кристаллическая упорядоченность формальдегидных полимеров и сополимеров существенно зависит от условий их получения. В частности, было установлено, что введение сомономерных звеньев в полиоксиметиленовые цепи при катионной сополимеризации триоксана (ТО) с глицидиловыми эфирами и другими сомономерами в расплаве приводит к значительному нарушению молекулярной (конформационной) и межмолекулярной (кристаллической) упорядоченности. Характер и степень этих нарушений зависят от природы сомономеров. Установление связи между составом таких сополимеров и их конформационной кристаллической упорядоченностью составляет цель данной работы.

Экспериментальная часть

Сополимеры получали сополимеризацией ТО с 5 мол.-% диоксолана (ДО), метил-(МГЭ), этил-(ЭГЭ), *n*-бутил-(БГЭ), *n*-амил-(АМГЭ), аллил-(АГЭ), фенил-(ФГЭ) и *o*-толил-(ТГЭ) глицидиловых эфиров, бутилвинилового эфира (БВЭ) и стирола (Ст), а также с 2,5 мол.-% этилендиглицидилового эфира (ЭДГЭ). Сополимеризацию проводили в расплаве при 70° в течение 5,5 час. в присутствии катализатора — эфирата BF_3 . В этих же условиях получали и гомополимеры ТО в присутствии уксусного ангидрида (УА), а также в его отсутствие.



Зависимости соотношения оптических плотностей при 910 и 985 cm^{-1} (а) и коэффициента кристалличности (б) от содержания оксиметиленовых звеньев во фракциях сополимеров. ДО (1), МГЭ (2), ЭГЭ (3), БГЭ (4), АМГЭ (5), ЭДГЭ (6), АГЭ (7), ФГЭ (8), ТГЭ (9), БВЭ (10) и Ст (11).

Условия проведения полимеризации и выделения сополимеров описаны в [3].

Для определения состава сополимеры подвергали гидролизу конц. H_2SO_4 в течение 15 мин. при комнатной температуре; при этом оксиметиленовые группы превращаются в формальдегид. Раствор нейтрализовали 2,5 н. NaOH и при $\text{pH}=5,5-6$ определяли содержание формальдегида бисульфитным методом [4].

Для фракций сополимеров, устойчивых к щелочной обработке, определяли среднечисленный молекулярный вес \bar{M}_n по вязкости в *n*-хлорфеноле, содержащем 2% α -пинена [5].

Чтобы установить, мешают ли сомономерные звенья, выделяющиеся при гидролизе кислотой, определению формальдегида использованным нами методом, были исследованы чистые сомономеры в условиях определения формальдегида. Экспери-

ментальные результаты показали, что максимальная ошибка, обусловленная влиянием сомономерных звеньев, составляет 0,5%, т. е. они практически не мешают определению состава полученных триоксановых сополимеров бисульфитным методом.

Результаты и их обсуждение

Выход и состав полимеров после экстракции эфиром и после щелочной обработки, как и степень завершенности сополимеризации по ТО р_{TO} и по сомономеру р_{СМ} представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Характеристики сополимеров после экстракции эфиром

Сомономер	Выход, %	НСНО, мол. %	Сомономер, мол. %	р _{TO} , %	р _{СМ} , %
УА	95	96,4	3,7	89,2	191,6
ДО	97	99,0	1,0	98,7	58,4
МГЭ	92	98,9	1,1	93,8	58,2
ЭГЭ	92	98,8	1,2	93,6	65,7
БГЭ	88	99,1	0,9	91,5	42,1
АМГЭ	88	98,4	1,6	88,5	82,4
ЭДГЭ	89	99,3	0,7	89,8	74,2
АГЭ	88	98,1	1,9	87,5	95,7
ФГЭ	71	96,5	3,5	65,3	135,7
ТГЭ	53	99,0	1,0	55,8	23,8
БВЭ	91	99,3	0,7	94,0	39,7
Ст	94	97,2	2,8	90,6	151,7

Таблица 2

Характеристики полимеров после щелочной обработки

Сомономер	Выход, %	НСНО, мол. %	Сомономер, мол. %	[η], д.л./г	\bar{M}_n
ДО	90	98,6	1,4	0,525	33300
МГЭ	60	96,7	3,3	0,380	20400
ЭГЭ	70	96,6	3,4	0,352	18200
БГЭ	41	96,4	3,6	0,178	6500
АМГЭ	58	97,6	2,4	0,267	12000
ЭДГЭ	59	98,8	1,2	0,222	9100
АГЭ	58	96,6	3,5	0,244	10500
ФГЭ	30	86,9	13,1	0,178	6500
ТГЭ	23	88,5	11,5	0,216	8700
БВЭ	34	93,9	6,1	0,233	9800
Ст	61	98,1	2,0	0,630	43900

Сравнительное рассмотрение полученных количественных данных о конформационной и кристаллической упорядоченности D_{910}/D_{985} и α^* с составом (вес. % оксиметиленовых звеньев) сополимеров дает возможность установить следующее.

Однозначной связи между конформационной и кристаллической упорядоченностью экстрагированных сополимеров и содержанием оксиметиленовых звеньев в них не обнаружено. Удовлетворительная корреляция между конформационной и кристаллической упорядоченностью и содержанием оксиметиленовых звеньев была найдена во фракциях сополимеров, устойчивых к щелочам (рисунок). Эти результаты показывают, что химическая структура сомономера существенно влияет на конформацию полиоксиметиленовых цепей и на их взаимное упорядочение в процессе

* D_{910} и D_{985} — оптические плотности, соответствующие полосам поглощения 910 и 985 см⁻¹ в ИК-спектрах; α — рентгенографический коэффициент кристалличности.

сополимеризации, так как при устраниении нестабильной фракции кипячением этих сополимеров с водноспиртовой щелочью зависимость конформационной и кристаллической упорядоченности полиоксиметиленовых сегментов от химической структуры сомономерных звеньев исчезает. Сохраняется лишь их зависимость от концентрации сомономерных звеньев в полимере.

Выводы

1. Исследован состав триоксановых сополимеров с диоксоланом, глицидиловыми эфирами, бутилвиниловым эфиром и стиролом, полученных в расплаве в присутствии катализатора BF_3 — эфирата. Установлено, что содержание оксиметиленовых звеньев и молекулярный вес устойчивой к щелочи фракции сополимера, как и степень завершенности сополимеризации, возрастают с уменьшением основности сомономера.

2. Химическая структура сомономеров дает чувствительное и специфическое отражение на конформацию полиоксиметиленовых цепей и на их взаимное упорядочение в процессе сополимеризации. Последующее гетерофазное отстранение нестабильной фракции стирает зависимость конформационной и кристаллической упорядоченности полиоксиметиленовых сегментов от химической структуры сомономерных звеньев. Сохраняется единственно или преимущественно их зависимость только от концентрации сомономерных звеньев.

Институт органической химии
Болгарской АН
София

Поступила в редакцию
16 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Михайлов, Л. Терлемезян, Изв. Болг. АН, Отд. хим. н., 3, 267, 1970.
2. М. Михайлов, Л. Терлемезян, Изв. Болг. АН, Отд. хим. н., 3, 749, 1970.
3. M. Mihajlov, L. Terlemezyan, Makromolek. Chem., 129, 267, 1969.
4. Губен-Вейль, Методы органической химии, 2, 458, 1963.
5. H. Kakiuchi, W. Fukuda, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 66, 964, 1963.

УДК 541.64:542.954:547.1'128

СИНТЕЗ ПОЛИГИДРАЗИДА С *n*-ФЕНИЛЕНДИСИЛОКСАННЫМИ ЗВЕНЬЯМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ И ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЕ В ПОЛИ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛ

*Н. Я. Цукерман, А. Л. Клебанский, Т. Н. Пшеницына,
Н. А. Боровикова, Г. А. Алексейчук, Н. В. Козлова*

Известен способ получения кремнийсодержащих полигидразидов на основе *bis-(n-бензоилхлорид)дифенилсилана* [1]. Полигидразиды, содержащие силоксановые звенья в основной цепи, в литературе не описаны. Такие полигидразиды могут представить интерес для получения 1,3,4-оксациазольных полимеров с гибкой цепью.

Нами синтезирован дигидразид взаимодействием хлорангидрида указанной кислоты [2] с гидрагингидратом. Реакцию проводили в растворе в диэтиловом эфире при 0—5°. Выход продукта количественный; т. пл. 188°.

Реакция дигидразида с 1,3-*bis-(n-хлоркарбоксифенил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном* в растворе в гексаметилфосфортриамиде при 0° при-