

Образование трехмерного полимера в опытах с применением смолы ЭД-5 можно объяснить совместным протеканием процессов гомо- и гетерополимеризации. Первый из них катализируется третичным амином и группами OH, присутствующими в смоле [7].

Применение растворителя значительно понижает скорость реакции (рис. 3), но создает благоприятные условия для перемешивания, что приводит к более глубокому протеканию процесса. Подходящими растворителями оказались ароматические и хлорированные углеводороды.

Понижение значений приведенной вязкости полимера при проведении реакции при температурах выше 120°, по-видимому, можно объяснить испарением катализатора (пиридина) (рис. 1, б).

Синтезированные полиэфиры хорошо растворимы в ароматических и хлорированных углеводородах, кетонах и амидных растворителях, не растворимы в воде, спиртах и простых эфирах.

Отличительная черта полиэфиров — хорошая адгезия их к стеклу, металам, фарфору и другим материалам. Они образуют бесцветные и эластичные покрытия и относятся к классу самозатухающих материалов.

Выводы

Синтезированы новые полиэфиры из диглицидных эфиров бисфенолов и дихлорангидрида терефталевой кислоты. Изучены условия их синтеза и некоторые свойства.

Днепропетровский химико-технологический
институт им. Ф. Э. Дзержинского

Поступила в редакцию
19 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Малиновский, Окиси олефинов и их производные, Госхимиздат, 1961, стр. 229.
2. J. I. Jones, J. Chem. Soc., 1957, 2735.
3. Пат. США 3129202, 1964; РЖХИМ, 1965, 18C192П.
4. Пат. США 3095429, 1963; РЖХИМ, 1965, 9Н98П.
5. Герм. пат. 67117, 1939; Chem. Zbl., 1, 807, 1940.
6. М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, А. Б. Штейнпресс, Высокомолек. соед., А13, 747, 1971.
7. М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, А. Б. Штейнпресс, Высокомолек. соед., Б11, 172, 1969.

УДК 541.64:542.954

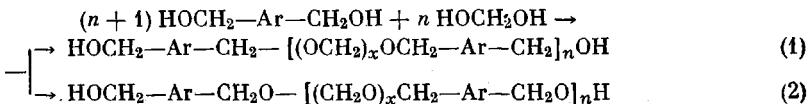
СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ ПОЛИДИМИЛКСИЛИЛЕНФОРМАЛЕЙ

*Н. К. Мощинская, Н. И. Парнюк, Е. Г. Балан,
Н. П. Дрягилева, Н. В. Мороз*

В связи с изучением реакций ароматических углеводородов с формальдегидом [1] в работе [2] был получен легко кристаллизующийся полидиметилксилиленформаль — первый представитель полимеров поли-бис-метиленариленформалей. Полимер с молекулярным весом ~2000 легко образуется при взаимодействии *n*-ксилиленгликоля с формальдегидом в присутствии разбавленной серной кислоты. Оптимальная концентрация последней составляет 30%.

В настоящей работе аналогично синтезированы два других представителя этого ряда полидиметилксилиленформалей, исходя из диметил-*m*- и *n*-ксилиленгликолов.

Реакцию образования поли-*bis*-метиленариленформалей можно формально представить следующей схемой:

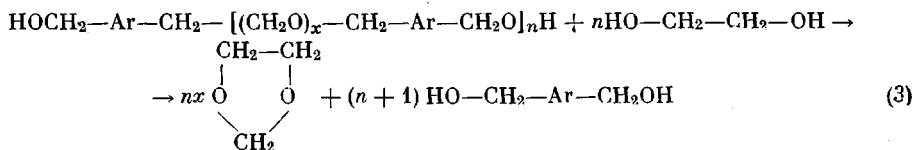


Судя по тому, что скорость образования формалей, как было показано в [3] на примере реакций бензилового спирта с формальдегидом, значительно выше скорости образования эфиров, следует, что более вероятна реакция (2), а значит и промежуточный ион CH_2OH^+ легче образуется и является более активным по сравнению с ионом ArCH_2^+ . Поэтому преимущественно протекает реакция метилолкатиона с метилоларенами, а не реакция арилкарбонийиона с метиленгликолем.

В связи с этим и при реакции формальдегида с ароматическими углеводородами образуются смолы с преимущественным содержанием ацетальных, а не диметиленэфирных группировок [1, 2].

Для сравнения поли-*n*-ксилиленформаля с формолитами ранее была проведена реакция его с фенолом [2]. В [4] указанный полимер был применен для получения термостабильного полиформальдегида.

В настоящей работе изучена реакция деструктивного отщепления формальдегида, связанного в полидиметилксилиленформалях, и последующего взаимодействия его с этиленгликолем с образованием 1,3-диоксолана по реакции



По своей природе эта реакция может быть названа деструктивным перацеталированием с образованием из линейного полиформаля и этиленгликоля циклического диоксолана и диметилоларена.

Для сопоставления с реакциями других полиформалей аналогичная реакция проведена с близкими по строению полимерами: полиформальдегидом, параформом и триоксаном. Препартивная реакция образования диоксолана из формальдегида и параформа известна [5, 6].

В примененных нами условиях реакция идет с количественным выходом диксольана, что было использовано для разработки способа определения связанного формальдегида и, соответственно, концентрации ацетальных связей в полиформалах различного строения.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. 2,5-диметил-*n*-ксилиленгликоль — т. пл. 152°; 4,6-диметил-*m*-ксилиленгликоль — т. пл. 158°; этиленгликоль х.ч.; формалин с содержанием CH_2O 35,5%; полиформальдегид анионный, полученный на Кусковском химзаводе; параформ — х.ч.; триоксан — х.ч.

Более подробная характеристика образцов исходных и полученных полимеров приведена в таблице.

Синтез полидиметилксилиленформалей. Смесь формальдегида и соответствующего гликоля в мольном отношении 1,3 : 1 и серной кислоты (взяты в количестве, необходимом для получения в смеси концентрации 25%) нагревали на водяной бане при перемешивании. Полученные олигомеры отделяли от водного слоя, содержащего кислоту и избыток формальдегида, промывали и сушили в вакууме при 30°. Поли-2,5-диметилксилиленформаль подобно поли-*n*-ксилиленформалю [2] кристаллизуется из расплава в виде белого порошка с четкой температурой плавления. Поли-4,6-диметил-*m*-ксилиленформаль представляет собой вязкую жидкость, отличающуюся большой липкостью.

Характеристика исследованных полиформалей

Полимер	Т. пл., °С	<i>M</i>	Содержание кислорода, %			<i>x</i>	<i>n</i>
			общего	связанного в CH ₂ O	метилольного		
Полипарацисилиленформаль	64—65	2280	21,2	20,0	1,4	0,88	15
Поли-2,5-диметилпарацисилиленформаль	102—104	3700	18,1	16,4	0,9	0,98	22
Поли-4,6-диметилметаксилиленформаль	—2—3	1470	19,0	15,2	2,2	0,83	9

Общее содержание кислорода в полимерах определяли по методике для определения кислорода в формолитах [7] и содержания связанных формальдегида, которое пересчитывали на содержание ацетального кислорода.

Переацетилирование полидиметилксилиленформалей. Деструктивное переацетилирование полидиметилксилиленформалей проводили путем нагревания образца в 10-кратном избытке этиленгликоля и 0,03 вес. ч. конц. H₂SO₄. Образующийся по реакции (3) 1,3-диоксолан отгоняли при 71—90° и определяли методом газожидкостной хроматографии. Условия анализа: хроматограф ЛХМ-7А, детектор — катарометр, скорость газа-носителя 60 мл/мин, колонка длиной 2,5 м, ПЭГА на хромосорбе, внутренний стандарт — этиловый спирт.

Для расчета коэффициентов и исходя из формулы полимера, получаемого по реакции (2), использовали уравнения

$$M = M_g + n(M_g + 30x - 18); \quad \Phi = \frac{x \cdot n \cdot 30 \cdot 100}{M}, \%,$$

откуда

$$x = \frac{M \cdot \Phi}{30 \cdot n \cdot 100}; \quad n = \frac{M + M_g - \frac{M \cdot \Phi}{100}}{M_g - 18},$$

где *M* — среднечисленный молекулярный вес полимера; *M_g* — молекулярный вес соответствующего гликоля; *Φ* — содержание формальдегида, связанного полимером, и найденное, исходя из выхода полученного диоксолана, %.

Для определения в полидиметилксилиленформалах эфирного кислорода (*O_{эф}*) вычисляли содержание метилольных групп (*O_м*) и ацетального кислорода (*O_{ац}*) по формуле

$$O_{\text{эф}} = O_{\text{общ}} - O_m - O_{\text{ац}}; \quad O_{\text{ац}} = \frac{(x+1) \cdot n \cdot 16 \cdot 100}{M}, \%$$

Полученные данные в сравнении с данными, относящимися к ранее описанному полипарацисилиленформалю, а также к полиформальдегиду, параформу и триоксану приведены в таблице. Во всех случаях величина *x* близка к единице, что в сопоставлении с практическим отсутствием эфирных грушевиков свидетельствует о том, что все полученные полидиметилксилиленформали действительно являются линейными полиацеталиями регулярного строения. ИК-спектры синтезированных полимеров содержат типичные для ацеталей полосы поглощения в области 900—1200 см⁻¹ [8].

Строение ароматического остатка влияет на температуру плавления и кристалличность полиформалей. Хорошо кристаллизуются полимеры, содержащие незаменимый фениленовый остаток и метильные группы в положении 2,5. Асимметричный полимер, содержащий остатки *m*-ксилола, низкоплавкий и напоминает *m*-ксилолформальдегидную смолу, но отличается от последней значительно большим содержанием кислорода и большой липкостью.

В зависимости от количества серной кислоты молекулярный вес полученных полидиметилксилиленформалей составляет 1000—3500.

Получение линейных полимеров с высоким молекулярным весом в водной среде пока осуществить не удалось, так как при увеличении концентрации серной кислоты и приближении мольных соотношений к стехиометрическим легко образуются спицые полимеры.

Выводы

Поликонденсацией формальдегида с диметилксилиленгликолями синтезированы линейные полидиметилксилиленформали и изучены реакции деструктивного переацетилирования их этиленгликolem, приводящие к образованию 1,3-диоксолана.

Днепропетровский химико-технологический институт им. Ф. Э. Дзержинского

Поступила в редакцию
19 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Мощинская, Полимерные материалы на основе ароматических углеводородов и формальдегида, изд-во «Техника», 1970.
2. Н. К. Мощинская, О. В. Шевченко, Химия и химич. технология, 10, 457, 1967.
3. Н. К. Мощинская, О. В. Шевченко, Химия и химич. технология, 11, 332, 1968.
4. С. П. Давтян, Б. А. Комарова, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A12, 1687, 1970.
5. J. Clargue, J. Chem. Soc., 101, 1788, 1912.
6. А. Н. Брикенштейн, В. П. Волков, А. Ф. Абросимов, Химич. пром-сть, 7, 500, 1966.
7. Н. К. Мощинская, З. Г. Кислицина, О. В. Шевченко, Научные труды Днепропетровского химико-технол. ин-та, вып. 12, 1961, стр. 232.
8. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.

УДК 541.64:547 (391+322)

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА С МЕТИЛАКРИЛАТОМ И АКРИЛОНИТРИЛА С ВИНИЛХЛОРИДОМ

Ю. В. Овчинников, В. П. Стесиков, Л. В. Ступень

Изучению физико-механических свойств пластифицированных полимеров посвящено большое число работ. Однако в литературе не нашли отражения систематические исследования физико-механических свойств пластифицированных сополимеров, различающихся природой и соотношением сополимеризуемых компонентов: не определены пути направленного изменения физико-механических свойств пластифицированных сополимеров.

В данной работе проведено исследование некоторых физико-механических свойств сополимеров акрилонитрила (АН) с метилакрилатом (МА) и акрилонитрила с винилхлоридом (ВХ), пластифицированных адипонитрилом (АдН), в зависимости от состава сополимеров. Выбранные для исследования системы полимер — пластификатор можно разделить на два типа. В системе первого типа (АН — МА) — АдН из двух гомополимеров хорошее термодинамическое средство к пластификатору имеет только гомополимер сополимеризуемого мономера — ПМА. В системе второго типа (АН — ВХ) — АдН гомополимеры обоих мономеров имеют крайне плохое средство к АдН — практически не совмещаются с ним в условиях эксперимента.

Экспериментальная часть

Сополимеры АН с МА и АН с ВХ получали методом эмульсионной полимеризации при 55 и 50° соответственно. В качестве инициатора был использован персульфат аммония в количестве 0,3% от веса мономеров. Эмульгатором в первом случае служила натриевая соль алкилсульфокислот жирного ряда С₁₂—С₁₅, во втором — ди-2-этилгексилсульфосукцинат натрия в количестве 0,8 и 2% от веса загружаемых мономеров соответственно. Сополимеры выделяли из латексов коагуляцией раствором сернокислого алюминия с последующей отмыткой коагулята дистиллированной водой.

АдН, использовавшийся для пластификации, был подвергнут химической очистке и разогнан на лабораторной ректификационной колонке при пониженном давлении. Применявшаяся фракция имела следующие показатели: ρ_4^{20} 0,962 $\text{г}/\text{см}^3$, n_D^{20} 1,4387.

Порошкообразные полимеры тщательно смешивали с пластификатором при соотношении полимер : пластификатор = 1,0 : 1,6. Смешанную массу загружали в специально изготовленные гантелеобразные стеклянные ампулы, которые помещали в