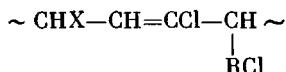


УДК 541.64:547.315

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ
ДИ- И ТРИХЛОРАЛКАДИЕНОВ*И. И. Воинцева, Т. А. Соболева, В. Е. Солодкин,
Л. Н. Кузьмина, Т. Т. Васильева, А. П. Супрун*

Изучено роданирование, аминирование и термоокислительная деструкция некоторых полимеров ди- и трихлоралкадиенов.

Полимеры ди- и трихлоралкадиенов (ПХАД) общей формулы



где X=H, Cl; R – хлоралкильный радикал, представляют собой высокомолекулярные, пленкообразующие полимеры, обладающие адгезией к металлам и хорошими диэлектрическими свойствами. Можно было ожидать, что диэлектрическая проницаемость ПХАД увеличится при их роданировании, как это было показано на примере полизэтихлоргидрина [1]. Представлялось также интересным выяснить влияние строения хлорсодержащих полимеров на процесс роданирования, термоокислительную деструкцию и аминирование.

ПХАД-I и II (таблица) получены радикальной полимеризацией мономеров в блоке или эмульсии при 50–80° в присутствии перекисных инициаторов [2]; полимеры III, IV получены полимеризацией соответствующих мономеров при 40–60° под давлением 10 000 кГ/см² [3]. В процессе синтеза образуются с количественным выходом полностью растворимые полимеры с молекулярным весом 2–7·10⁵. Элементный состав ПХАД во всех случаях соответствует вычисленному.

Условия роданирования ПХАД и характеристика роданированных полимеров

Полимер, №	ПХАД	Роданирующий агент*	Время, часы	Элементный состав, %					Степень замещения, %	
				C	H	N	S	Cl	по S и N (среднее)	по Cl
I	$\sim \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH} \sim$ $(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$	NaSCN NH ₄ SCN	50 76	— 51,7	— 6,1	3,0 1,4	— 2,2	— 39,2	37 16	— 13
II	$\sim \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH} \sim$ CHCl_2	NH ₄ SCN	34	—	—	2,2	—	51,6	28	38
III	$\sim \text{CHCl}-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH} \sim$ CH_2Cl	NH ₄ SCN	48	37,7	3,3	1,1	0,9	55,5	9	24
IV	$\sim \text{CHCl}-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH} \sim$ $(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$	NaSCN	70 100	43,8 44,1	4,8 4,2	2,1 3,5	4,8 6,0	42,4 41,1	31 46	49 54

* Концентрация роданирующего агента в I–III 3,75%; в IV–5%.

Роданирование ПХАД проводили в 5%-ных растворах в ацетоне при 60° (из более концентрированных растворов полимеры осаждаются сразу же при добавлении роданида); полимеры выделяли и идентифицировали по методике, описанной ранее [1]. Условия реакции и характеристика полученных полимеров приведены в таблице. ИК-спектры роданированных полимеров содержат полосы поглощения, характерные как для исходных ПХАД (1640, 3040, 850 cm^{-1}) [4], так и полосу поглощения в области 2150 cm^{-1} , характерную для группы – SCN.

При действии роданирующих агентов на ПХАД в зависимости от условий реакции и строения исходных полимеров от 10 до 50% хлора замещается на тиоцианатную группу. Скорее всего, замещение происходит в хлоралкильном радикале, а не в основной цепи полимера, так как попытка роданирования ПВХ в этих же условиях не увенчалась успехом.

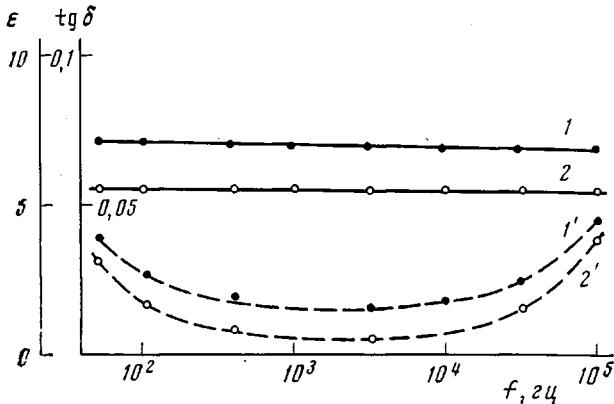


Рис. 1

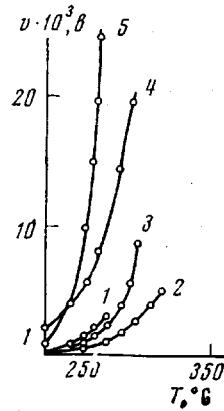


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ (1, 2) и тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ (1', 2') полимера IV от частоты для исходного (2, 2') и роданированного (1, 1') образцов

Рис. 2. Скорость дегидрохлорирования ПХАД при нагревании на воздухе:
1 — полихлоропрен; 2 — поли-3,7-дихлорпентадиен; 3 — поли-3,5-дихлорпентадиен,
4 — то же, $M=90\ 000$ и 5 — поли-1,3,5-трихлорпентадиен

Одновременно с роданированием ПХАД протекают процессы дегидрохлорирования полимеров: степень замещения –Cl на –SCN, рассчитанная по содержанию хлора, во всех случаях на 10–15% выше, чем определенная по содержанию азота и серы (таблица).

При роданировании некоторых ПХАД в значительной степени протекают процессы структурирования. При действии NaSCN на полимеры II и III они уже в течение 10 мин. теряют растворимость, поэтому для их роданирования может быть использован только NH_4SCN .

При роданировании полимеров I и IV процессы структурирования протекают в меньшей степени: эти полимеры допускают использование роданида натрия, что позволяет достичь больших степеней замещения (таблица).

Отмечено, что дихлорметильный радикал в боковой цепи полимера увеличивает степень замещения: при роданировании полимера II в присутствии NH_4SCN была достигнута такая же степень замещения, как для полимеров I и IV в присутствии NaSCN.

Необходимо отметить, что после высушивания все роданированные полимеры, кроме IV, теряют растворимость, вероятно, вследствие взаимодействия с кислородом воздуха [5].

Максимальная степень замещения при роданировании (~50%) была достигнута для полимера IV. Для этого полимера определены диэлектрические характеристики в диапазоне частот 50–100 000 Гц (рис. 1). Как и ожидалось, введение тиоцианатных групп в боковую цепь полимера увеличи-

чивает его полярность: диэлектрическая проницаемость полимера после-
роданирования увеличивается с 4,4 до 7,2.

При действии этиламина и диметиламина на полимеры III и IV в их растворах в бензole при комнатной температуре образуются нерастворимые полимеры черного цвета, содержащие 3–5% азота; полимеры I и II не взаимодействуют с аминами ни на холоду, ни при нагревании.

Амины действуют на ПХАД как структурирующие агенты; в этом случае структурирование происходит за счет отщепления аллильных атомов хлора, имеющихся в цепи полимеров III, IV, так же, как это было показано для поли-1,2-трихлорбутадиена-1,3 [6].

При нагревании на воздухе ПХАД начинают заметно терять вес при 150–180° (по данным ТГА). Масс-спектральные исследования показали, что еще до начала разложения, сопровождающегося замотной потерей веса, в ПХАД протекают процессы дегидрохлорирования. При этом полимеры, содержащие в своем составе аллильные атомы хлора (полимеры III, IV), дегидрохлорируются быстрее, чем полихлоропрен (рис. 2, кривая 5). Полимеры, не содержащие аллильного хлора (I, II), более устойчивы к нагреванию, чем полихлоропрен (рис. 2, кривые 2, 3). Увеличение молекулярной массы полимеров способствует увеличению их термической устойчивости (рис. 2, кривые 3, 4).

Таким образом, при действии на ПХАД различных низкомолекулярных агентов или нагревания на воздухе в них протекает структурирование, приводящее к образованию спиральных полимеров.

Авторы приносят благодарность В. В. Седову и В. К. Якуниной за помощь в экспериментальной работе.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
29 V 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Солодкин, Высокомолек. соед., *B14*, 712, 1972.
2. А. П. Супрун, Т. А. Соболева, И. И. Воинцева, Т. Т. Васильева, Авт. свид. 335255; Бюлл. изобретений, 1972, № 13; Авт. свид. 394382; Бюлл. изобретений, 1973, № 34.
3. А. П. Супрун, В. М. Жулин, Т. А. Соболева, И. И. Воинцева, Т. Т. Васильева, Авт. свид. 325235; Бюлл. изобретений, 1972, № 3; Авт. свид. 394383; Бюлл. изобретений, 1973, № 34.
4. А. П. Супрун, И. И. Воинцева, Т. А. Соболева, А. С. Шашков, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., *A16*, 1106, 1974.
5. Япон. пат. 20497, 1971.
6. А. П. Супрун, Т. А. Соболева, И. И. Воинцева, Высокомолек. соед., *A12*, 2125, 1970.