

бензола в ПВМС; области 2 — гомогенные стеклообразные растворы хлористого метилена или хлорбензола в ПВМС; области 3 — двухфазные смеси; стеклообразный раствор хлористого метилена или хлорбензола в ПВМС и кристаллический растворитель; области 4 — двухфазные смеси: высокоэластический раствор хлористого метилена или хлорбензола в ПВМС и кристаллический растворитель; области 5 также двухфазны: высокоэластический или студнеобразный раствор хлористого метилена или хлорбензола в ПВМС и жидкий растворитель.

Научно-исследовательский
институт химии при
Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
8 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

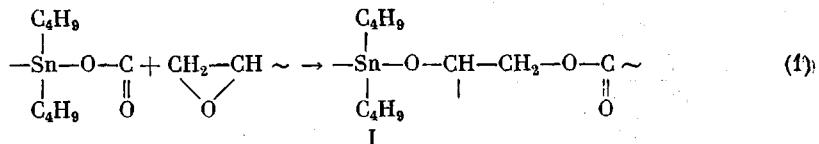
1. G. T. Furukawa, T. B. Douglas, R. E. McCoskey, D. G. Ginnings, J. Res. Nat. Bur. Standards, 57, 67, 1956.
2. Б. В. Лебедев, Л. Я. Цветкова, И. Б. Рабинович, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1973, вып. 1, стр. 17.
3. A. Perlick, Bull. Internat. Inst. Refrig., 18(4), A1, 1937.
4. D. R. Stull, J. Amer. Chem. Soc., 59, 2726, 1937.
5. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine, I. Jaffe, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties (National Bureau of Standards Circular No. 500), US. Government Printing Office, Washington, 1952.
6. И. Б. Рабинович, Л. Я. Мартыненко, М. С. Шейман, Ю. В. Овчинников, Н. В. Каракин, С. С. Зарудаева, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1972, вып. 2, стр. 98.
7. И. Б. Рабинович, С. С. Зарудаева, А. Н. Мочалов, Н. В. Лукьянова, Е. Б. Пегова, Т. Б. Хлюстова, В. Ф. Урьяш, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1974, вып. 1, стр. 118.
8. С. С. Зарудаева, И. Б. Рабинович, Т. Б. Хлюстова, Т. И. Шипунова, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1975, вып. 4, стр. 65.

УДК 541.64:547(258.11+422)

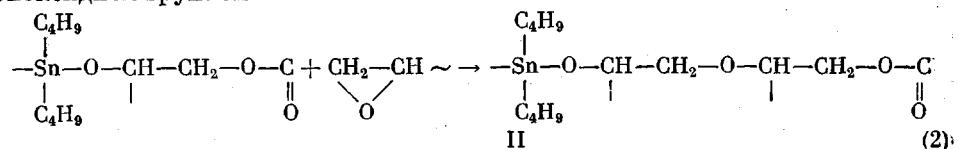
НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА И СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ДИГЛИЦИДНЫХ ЭФИРОВ И ДИБЕНЗОАТА ДИБУТИЛОЛОВА

Клебанов М. С., Шологон И. М.

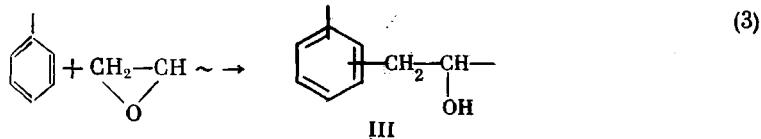
В патентной литературе [1—4] довольно широко описано получение спиртных полимеров реакцией эпоксидов с оловоорганическими ацилатами — продуктами реакции окисей диалкилолова и двухосновных кислот, амино-, оксикислот и т. д. Механизм реакции эпоксидов с ацилатами не приведен, однако предполагалось, что реакция идет между эпоксидными группами и концевыми группами ацилатов (карбоксильной, амино- и т. п.). Ранее на примере взаимодействия фенилглицидного эфира (ФГЭ) с дibenzoатом дубутилолова (ДБДБО) было показано [5], что возможно непосредственное взаимодействие эпоксидной группы с оловоорганической ацильной связью



Высказано предположение, что возможна дальнейшая реакция I с эпоксидной группой

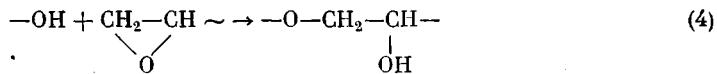


и алкилирование ароматического ядра эпоксидной группой



Последняя реакция протекает, по-видимому, в незначительной степени.

Кроме того, возможно взаимодействие эпоксидных групп с образующимися гидроксильными группами, при этом снова образуется гидроксильная группа



При использовании диглицидных эфиров в реакции с ДБДО возможно получение полимеров, причем по реакции (1) — линейных, а по реакциям (2) — (4) — спиртных.

В настоящей работе приведены некоторые закономерности синтеза и свойства полимеров на основе дibenзоата дибутилолова и диглицидных эфиров резорцина (ДГР), гидрохинона (ДГГ).

Дibenзоат дибутилолова получали и очищали по методике [5]; т. пл. 67° (из гептана). Найдено, %: С 55,47; Н 5,96; Sn 24,94. C₂₂H₂₀O₄Sn. Вычислено, %: С 55,58; Н 5,89; Sn 25,06.

Диглицидный эфир резорцина перегоняли в вакууме и перекристаллизовывали из изопропанола. Найдено, %: С 64,80; Н 6,26. C₁₂H₁₄O₄. Вычислено, %: С 64,86; Н 6,30.

Диглицидный эфир гидрохинона дважды перекристаллизовывали из этанола. Найдено, %: С 65,00; Н 6,28. C₁₂H₁₄O₄. Вычислено, %: С 64,86; Н 6,30.

Реакцию исходных веществ проводили в поликонденсационной пробирке в токе аргона при температуре 170±1° (если не указана другая температура).

ИК-спектры полимеров снимали на приборе UR-20 в таблетке KBr (спиртных) или в растворе в CCl₄ (растворимых). Молекулярную массу определяли криоскопически в бензole.

В качестве примера на рис. 1 приведены кинетические кривые накопления продукта реакции (1), приводящей к линейному полимеру, и расходования эпоксидных групп для реакции ДБДО с ДГР. Эпоксидные группы расходуются значительно быстрее, чем накапливается продукт I, что свидетельствует о значительной доле реакций (2) и (3), приводящих к трехмерным полимерам. О сильно разветвленном процессе свидетельствует и вид кривой нарастания молекулярной массы (рис. 1, кривая 3).

Одновременное протекание реакций (1) — (3) должно приводить к тому, что продукт реакции диглицидных эфиров с дibenзоатами диалкилолова будет представлять смесь линейного и трехмерных полимеров различного строения. Продукт реакции — твердое, прозрачное, слегка окрашенное в желтый цвет стеклообразное вещество — растирали в порошок, и ацетоном или хлороформом извлекали растворимую фракцию. Следует отметить, что связь Sn—OR гидролитически нестойкая и гидролизу способствуют такие полярные растворители, как ацетон. С целью проверки возможности протекания гидролиза по-

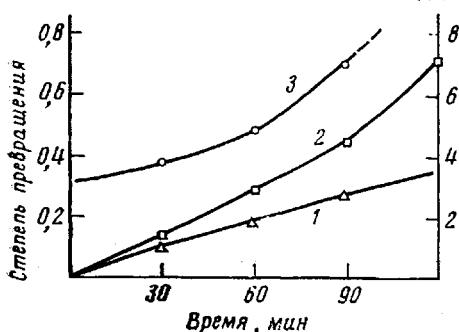


Рис. 1. Зависимость степени превращения по карбонильным (1), эпоксидным группам (2) и молекулярной массы (3) от времени реакции диглицидного эфира резорцина с дibenзоатом дибутилолова при 170°

лимера при экстракции ацетоном экстракцию проводили хлороформом, который предварительно кипятили и перегоняли с гидридом кальция. Совпадение результатов в обоих случаях свидетельствует об отсутствии гидролиза при экстракции ацетоном. Состав и соотношение растворимой и нерастворимой фракций зависит от соотношения мономеров и практически не зависит от температуры (в интервале 170–200°) и времени синтеза (5–15 час.).

В ИК-спектрах растворимой фракции обнаружены полосы поглощения в области 1730 и 1280 см^{-1} , характерные для сложноэфирной группы, не связанной с атомом олова (в линейном полимере I). Кроме того, в спектрах растворимой фракции присутствуют полосы поглощения с максимумами в области 1570 и 1380 см^{-1} , обусловленные, вероятно, наличием в растворимой фракции непрореагировавшего ДБДО.

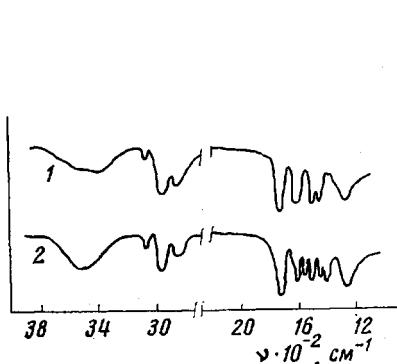


Рис. 2

Рис. 2. ИК-спектры спицых полимеров на основе диглицидного эфира резорцина и дibenзоата дибутилолова с содержанием олова 0,5 (1) и 7,2% (2)

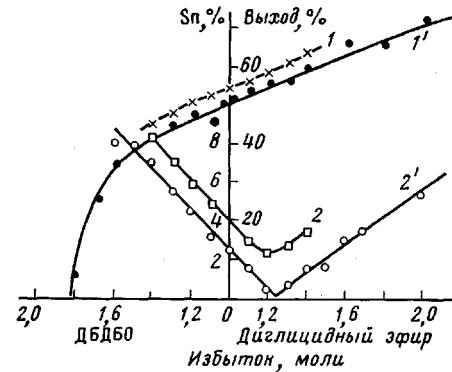


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость выхода спицого полимера (1, 1') и содержания олова в нем (2, 2') от соотношения мономеров при реакции дibenзоата дибутилолова с диглицидными эфирами гидрохинона (1, 2) и резорцина (1', 2') при 170–200°

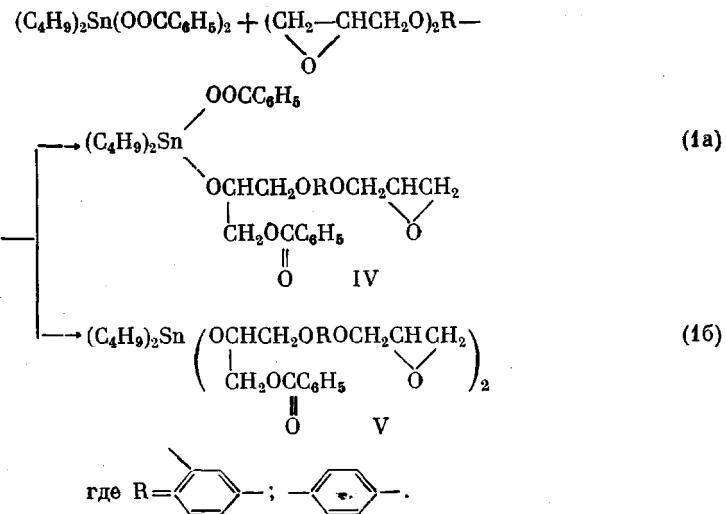
В ИК-спектрах нерастворимой фракции с малым содержанием олова обнаружены интенсивные полосы поглощения с максимумами в области 1730, 1280, а также 3460 см^{-1} . Последняя полоса поглощения относится к колебаниям гидроксильной группы и обусловлена, вероятно, наличием в спицом полимере фрагмента III. В спектрах спицых полимеров с большим содержанием олова обнаружены кроме указанных полос полосы поглощения с максимумами в области 1580 и 1400 см^{-1} , характерные для

карбонильной группы, связанный с атомом олова $\begin{array}{c} | \\ -\text{Sn}-\text{O}-\text{C}- \\ | \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ (рис. 2).

На рис. 3 приведены зависимости выхода нерастворимой фракции и содержания в ней олова от соотношения мономеров. При мольном соотношении мономеров 1:1 спицкий полимер содержит всего 2,3% Sn (в случае ДГР) вместо 17,05% по расчету, т. е. состоит практически из звеньев глицидного эфира. Выход спицого полимера повышается с увеличением избытка диглицидного эфира, приближаясь к 100% при соотношении диглицидный эфир : ДБДО = 3:1 и выше. Содержание олова в спицом полимере подчиняется более сложной зависимости – минимально при некотором избытке диглицидного эфира и увеличивается как с увеличением избытка диглицидного эфира, так и с увеличением избытка ДБДО.

Таким образом, на основании приведенных данных схему образования и строения полимеров можно представить следующим образом. Начальной

стадией процесса являются реакции (1а) и (1б):



Далее продукты реакций (1а) и (1б) реагируют с эпоксидной группой по связи Sn—O—C (реакция (2)), а также происходит алкилирование ароматического ядра (реакция (3)) и взаимодействие эпоксидных групп с образовавшимися гидроксильными группами (реакция (4)). С увеличением избытка диглицидного эфира увеличивается доля реакций (2), (3) и соответственно (4), приводящих к спиртовому полимеру; в то же время увеличивается число актов зарождения цепи — реакции (1а) и (1б), что приводит к увеличению содержания олова в спиртом полимере (большее доли концевых групп типа IV и V). С увеличением избытка ДБДБО увеличивается также содержание олова в спиртом полимере из-за увеличения числа актов зарождения цепи (и соответственно концевых групп), однако в этом случае увеличение доли реакций (1а) и (1б) приводит к уменьшению выхода спиртого полимера.

Украинский научно-исследовательский институт пластмасс

Поступила в редакцию
11 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 1277746; Изобр. за рубежом, 13, 31, 1972.
 2. Пат. США 3769226; РЖХим, 1974, 19C489П.
 3. Пат. США 3622524; РЖХим, 1974, 14C552П.
 4. Франц. заявка 2017340; Официальный бюлл., 28, № 7, 1970.
 5. М. С. Клебанов, И. М. Шологон, Г. В. Новикова, Ж. общ. химии, 47, 1084, 1977.

УДК 541.64:547.538

СИНТЕЗ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ОЛИГОФЕНИЛЕНОВ ИЗ СМЕСИ *n*- и *m*-ДИЭТИНИЛБЕНЗОЛОВ И ФЕНИЛ- И АЛКИЛФЕНИЛАЦЕТИЛЕНОВ

Коршак В. В., Сергеев В. А., Черномордик Ю. А.

Ранее мы сообщали [1-3] о синтезе разветвленных олигофениленов из *n*-диэтилбензола, фенил- и винилапетиленов.

С целью уძешевления исходных мономеров, необходимых для синтеза разветвленных олигофениленов представлялось интересным исследовать возможность использования для синтеза олигофениленов смеси *n*- и *m*-этилфенилаптиленов (ЭФА) и смеси *n*- и *m*-диэтинилбензолов (ДЭБ).