

В вязких средах (при высоких степенях конверсии) k_o и k_u снижаются [1], поэтому при $k_n > 0$ значения $k_o \cdot k_u$ могут быть сопоставимы с $k_n^2 [C]$, а v принимает значения, промежуточные между нулем и рассчитанными по уравнению (13), и определяются k_n и $[C]$ изучаемого инициатора. При этом относительная активность инициатора в передаче цепи с глубиной конверсии возрастает.

Представленные экспериментальные данные показывают возможность реализации всех случаев для v_{\max} при полимеризации MMA и BX в присутствии изученных инициаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких стадиях превращения. М., 1974. С. 242.
2. Зверева Ю. А., Котляр И. Б., Ольнев Н. Н., Кириллов А. И., Томашук В. И. // Пласт. массы. 1969. № 2. С. 5.
3. Фомин В. А., Радбиль Т. И. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2410.
4. Попов В. А., Зверева Ю. А., Этлис В. С., Барамонова Г. Л., Буловятова А. Б., Шварев Н. П., Гладышев Г. П. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 272. № 1. С. 112.
5. Этлис И. В., Фомин В. А., Радбиль Т. И., Малышева Л. И., Овчинников Ю. В. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 9. С. 655.
6. Кучанов С. И., Борт Д. Н. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 10. С. 2398.
7. Левинский А. И., Мексов С. Н., Дьячков А. И., Зубов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1917.
8. Арутин В. И., Ефимов Л. И. // Тр. по хим. технологии. Горький, 1970. № 2. С. 74.
9. Фомин В. А., Овчинникова Ю. И. // Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. № 2. С. 452.

Научно-исследовательский институт химии
и технологии полимеров им. В. А. Каргина
Дзержинск, Нижегородской обл.

Поступила в редакцию 10.09.91

УДК 541.64:542.944

© 1992 г. О. А. Садыхов, М. Р. Гурбанов, Ч. А. Чалобиев

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БРОМИРОВАННОГО ПОЛИСТИРОЛА

Исследовано бромирование полистирола с использованием смеси Br₂ и H₂O₂, а также NaBr и NaOCl. ИК- и ПМР-спектральными методами анализа доказано, что бромирование полистирола с участием окислителей реакции протекает исключительно за счет атомов водорода ароматического ядра, а степень бромирования полистирола изменяется в пределах 6,8–42 %. Выявлена зависимость изменения термостабильности и теплостойкости по Вика бромированного ПС от содержания в макромолекуле ПС брома.

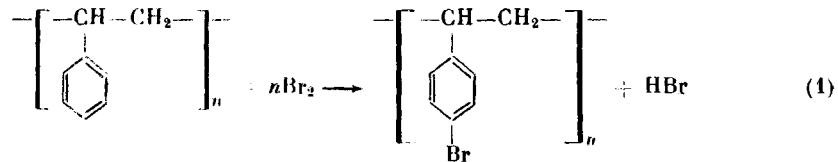
В литературе имеются данные по бромированию полистирола в присутствии кислот Льюиса, хлоридов и бромидов железа [1] или алюминия [2]. Однако бромполистирол (БПС), полученный по методике [1], сильно окрашен. Японские исследователи бромировали ПС в среде хлоруглеводородов в присутствии двойных солей в качестве катализатора [3], что позволило получить слабоокрашенный БПС. В работе [4] показано, что скорость бромирования ПС в присутствии железа существенно зависит от природы применяемого растворителя (дихлорэтан, хлороформ, CCl₄); в дихлорэтане и хлороформе образуется пространственно спицый БПС, чего не наблюдалось в среде CCl₄. Авторы работы [5] предложили метод получения полистирола, содержащего более 60–65 % брома.

Анализ литературных данных по бромированию ПС показывает, что эти методы не позволяют решить задачу эффективного использования брома и получения БПС с заданной степенью замещения.

Настоящая работа посвящена исследованию реакции окислительного бромирования ПС, установления структуры и физико-механических свойств образующегося БПС.

Объектом исследования служил промышленный ПС с $M=3,5 \cdot 10^5$. В качестве бромирующего агента использовали смесь молекулярного брома или КBr (NaBr) с 26–30%-ным водным раствором H_2O_2 или NaOCl (с содержанием активного хлора 110–150 г-ион/л). В качестве растворителя применяли CCl_4 , CH_2Cl_2 или $CHCl_3$. При заданной температуре в трехгорловую колбу загружали необходимое количество растворителя и ПС. Затем при перемешивании в реакционную смесь последовательно в течение 30 мин добавляли рассчитанное количество брома и пергидроля (или гипохлорита натрия). В случае использования NaBr или KBr в реакционную смесь вводили необходимое количество соляной кислоты, затем пергидроль или гипохлорит натрия. Реакционную смесь перемешивали до полного расхода окислителя (пергидроля или гипохлорита натрия), содержание которых определяли иодометрическим методом анализа [6]. После завершения реакции органический слой отделяли от водного и промывали водой до нейтральной реакции. БПС выделяли путем осаждения из маточного раствора в трехкратном избытке по объему этилового или изопропилового спирта и высушивали в вакууме при 70° до постоянной массы. Структуру БПС доказывали ИК-, ПМР-спектральными методами, а также определением элементного состава. ИК-спектры регистрировали на спектрометре «Specord N-80». ПМР-спектры записывали на спектрометре ВС-4787В фирмы «Tesla» с рабочей частотой 80 МГц в растворе CCl_4 и с использованием ГМДС в качестве внутреннего стандарта. Термостойкость по Вика бромированных образцов в ПС определяли согласно ГОСТ-15065-69 в ступенчатом режиме нагревания, а термоокислительную деструкцию БПС изучали методом динамического ТГА и ДТА на дериватографе марки Q-1500Д при скорости нагревания 5 град/мин и массе образцов 100 мг.

Бромирование ПС бромом с участием пероксида водорода состоит из нескольких последовательных реакций. На первой стадии процесса ПС бромируется Br_2 :

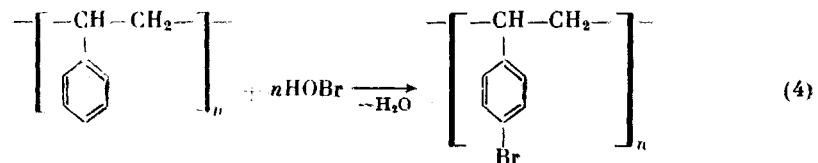


Выделившийся бромистый водород в последующей стадии процесса окисляется пероксидом водорода до брома по реакции



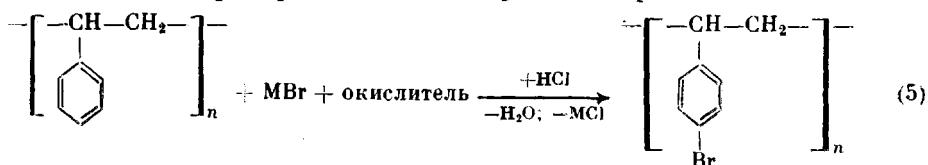
Br_2 возвращается в цикл бромирования.

Поскольку реакция осуществляется в водной среде, бромирование ПС, вероятно, протекает за счет как Br_2 , так и $HOBr$



Применение пероксида водорода (или гипохлорита натрия) в качестве окислителя позволяет создать сбалансированный по брому процесс получения БПС и исключается возможность образования бромистого водорода в качестве сопутствующего продукта.

Использование натриевых или калиевых солей бромистоводородной кислоты в кислой среде [7] взамен свободного брома для бромирования ПС с участием H_2O_2 или $NaOCl$ имеет важное практическое значение. В отличие от бромирования ПС бромом с участием окислителей в данном случае образуется слабоокрашенный ПБС, что отвечает требованиям, предъявляемым к бромированным полимерным материалам.



Для нахождения оптимальных условий изучено влияние различных факторов на реакции оксибромирования ПС. Установлено, что выход БПС существенно не зависит от природы использованных растворителей, при этом увеличение температуры выше 313 К нецелесообразно, так как при этом наблюдается понижение выхода БПС по брому. Уменьшение выхода БПС с повышением температуры связано с непродуктивным расходом окислителя, т. е. его разложением. Проведение реакции окислительного бромирования ПС с введением расчетных количеств реагентов позволяет получить бромированный ПС регулируемой степенью замещения. Как видно из табл. 1, содержание брома в макромолекуле ПС близко к расчетному и может быть воспроизведено с хорошими результатами.

Для определения расположения атома брома в макромолекуле БПС использовали ИК- и ПМР-спектральные методы анализа. Наличие брома в бромированных образцах ПС (после трехкратного переосаждения из этанола) подтверждается появлением в их ИК-спектрах (рис. 1) новых полос поглощения (по сравнению с небромированным ПС) в области 730–830 cm^{-1} , характерных для связей C–Br [10]. В образцах БПС интенсивность и характер полос поглощения в области 1600–2000 cm^{-1} зависит от содержания брома. Изменение интенсивности полосы поглощения в области 910–1070 cm^{-1} , характеризующей [8] внеплоскостные деформационные колебания атомов водорода бензольного кольца, свидетельствует о бромировании последнего. Между тем в ИК-спектре БПС появляются

Таблица 1

Влияние количества Br_2 и NaBr на степень бромирования ПС
с участием эквивалентного количества окислителя
($\text{Br}_2 : H_2O_2$ и $\text{NaBr} : NaOCl = 1 : 1$, ПС – 0,1 моль, растворитель CHCl_3 – 100 мл,
продолжительность реакции 4 ч, температура 313 К)

Br_2 , моли	Содержание брома в БПС, мас. %		NaBr , моли	Содержание брома в БПС, мас. %	
	расчет	эксперимент		расчет	эксперимент
0,005	3,1	2,3	0,025	16,1	11,5
0,01	7,1	5,8	0,038	22,6	18,6
0,02	13,3	10,5	0,05	27,8	23,6
0,05	27,8	25,6	0,063	32,5	29,5
0,06	31,8	28,5	0,076	36,9	32,5
0,08	39,0	34,0	0,1	43,5	38,6
0,1	43,5	36,2			

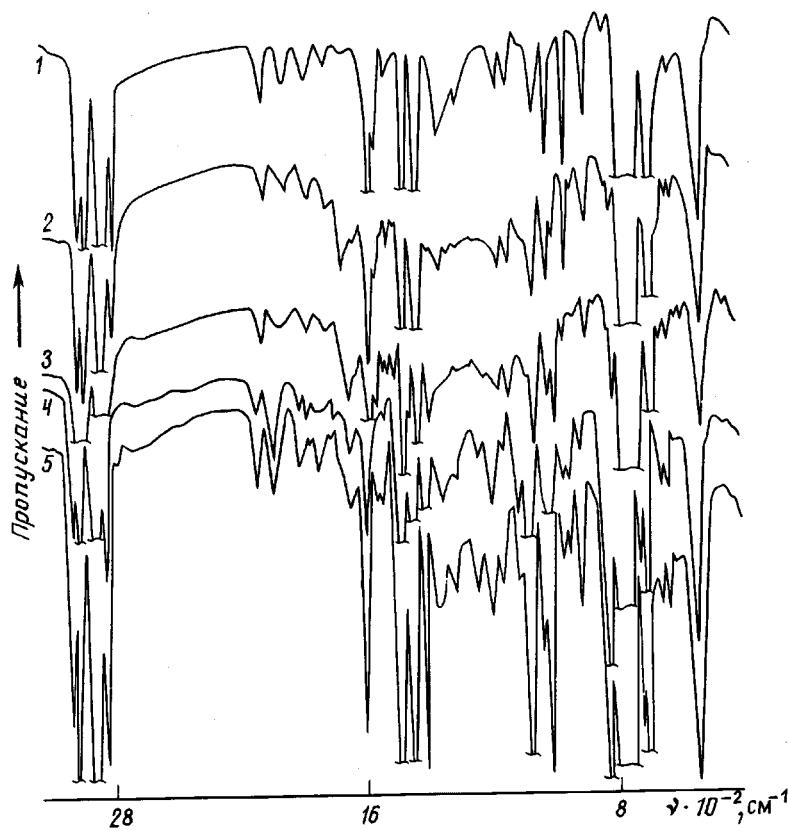


Рис. 1. ИК-спектры исходного и бромированных образцов полистирола.
Содержание брома 0 (1); 6,8 (2); 13,7 (3), 35,6 (4) и 42 мас.% (5)

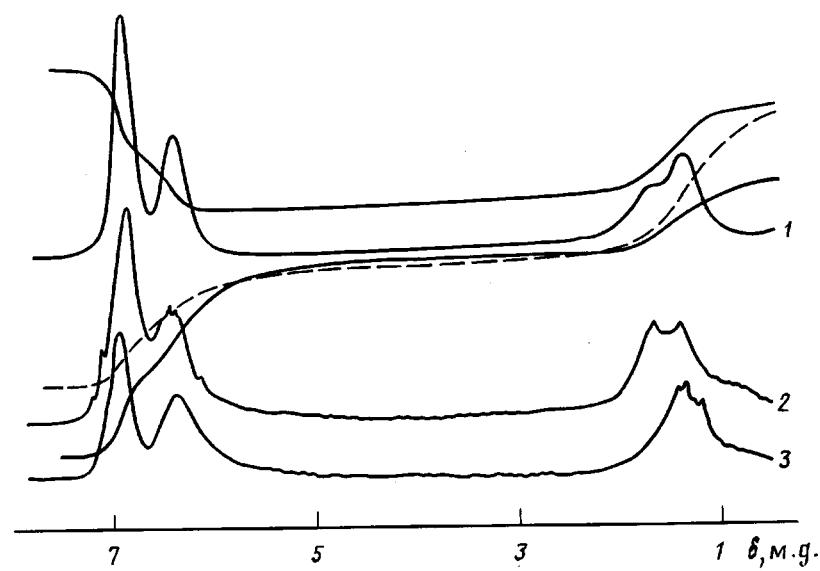


Рис. 2. ПМР-спектры исходного (1) и бромированного ПС с использованием H_2O_2 (2) и NaOCl (3). Содержание брома 0 (1) и 42 мас.% (2, 3)

полосы поглощения при 1010, 1070, 1640 см⁻¹, характерные для *пара*-дизамещенного ароматического кольца. Необходимо отметить, что в ИК-спектре БПС заметного изменения интенсивности полосы поглощения характерного для связей С—Н алифатической цепи полимера в области 1370—1450 см⁻¹, а также при 2830, 2860, 2910 и 2930 см⁻¹ не наблюдается (рис. 1). Это свидетельствует о том, что замещение за счет α - и β -водородных атомов в основной цепи ПС атомами брома не происходит.

В ПМР-спектре (рис. 2) БПС наблюдаются сигналы в области $\delta=1,0$ —1,8 м. д., характерные для протонов групп CH и CH₂ основной цепи полимера [8]. Сигналы протонов ароматического ядра в БПС наблюдаются в области $\delta=6,0$ —6,7 и 6,7—7,2 м. д. с максимумом при хим. сдвигах $\delta=6,48$ и 6,96 м. д. соответственно. В ПМР-спектре БПС отсутствуют сигналы в области $\delta=2,3$ —3,0 и 3,3—4,4 м. д., следовательно, замещения атомов водорода алифатической цепи атомами брома не происходит (рис. 2). В отличие от реакции оксихлорирования ПС [9] в данном случае при любой степени бромирования замещаются лишь атомы водорода ароматического кольца, а атомы водорода алифатической цепи не участвуют в реакции замещения, т. е. реакцию бромирования ПС в окислительной системе следует отнести к типичным реакциям электрофильного замещения ароматических углеводородов.

Результаты ДТА показывают, что интенсивность процесса термоокислительной деструкции в значительной степени зависит от содержания атома брома в макромолекуле БПС. На кривых ДТА образцов БПС наблюдаются два экзопика. Первый проявляется при 573—633 К, т. е. в области протекания термодеструкции с максимальной скоростью. Незначительное тепловыделение на этой стадии связано, очевидно, с термическим разрывом химических связей в БПС и удалением низкомолекулярных продуктов разложения полимера. На второй стадии термоокислительной деструкции происходит интенсивное выделение тепла, о чем свидетельствует появление экзопика на кривых ДТА при 673—853 К. При этом скорость термодеструкции не превышает 0,7—1,5%/мин, а потери массы образцов с увеличением содержания брома от 6,8 до 42,0 мас.% изменяются в интервале 85,0—63,0% (табл. 2). На основании этих данных можно предположить, что на конечной стадии термоокислительной деструкции происходит преимущественно окислительное разложение отдельных групп в макромолекулярных цепях и частичная рекомбинация образовавшихся макрорадикалов с образованием коксовой структуры.

Если в случае хлорполистирола [9] с общим содержанием хлора 42 мас.% (в ядре и основной цепи) при 573 К потери исходной массы составляют 32 мас.%, то в случае БПС эта величина понижается до 3,0 мас.% (табл. 2). Следовательно, БПС, в котором атомы брома находятся исключительно в ароматическом ядре является более термостабиль-

Таблица 2

Термостабильность образцов БПС (скорость нагревания 5 град/мин)

Содержание брома в БПС, мас.%	Потеря массы (мас.%) при температуре, К						
	423	473	523	573	623	673	723
0	12	18	20	23,5	43	58	85
6,8	6,5	7,5	10,5	13,5	28	78	85
13,7	3,5	5,5	8,5	11	22	73	80,2
17,5	1,5	4,0	7,0	10	21	70	73
35,6	0,5	1,5	5,0	3,5	16	58,5	69
42,0	0,5	1,5	3,0	3,0	4,5	21,0	63,0

ным, чем хлорированный ХПС, где атомы хлора расположены как в ароматическом ядре, так и в основной цепи полимера. Из табл. 2 также следует, что по термической стабильности бромированный полимер превосходит исходный ПС. С увеличением содержания брома от 6,8 до 42 мас.% теплостойкость по Вика БПС по сравнению с ПС увеличивается от 373 до 420 К.

Таким образом, бромирование промышленного полистирола бромом или солями бромистоводородной кислоты с участием окислителей (H_2O_2 или $NaOCl$) позволяет получить БПС с необходимой степенью замещения, при которой обеспечивается полное использование бромирующего агента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Parrall M. T., Frechet J. M. S. // J. Organ. Chem. 1976. V. 41. № 14. P. 3877.
2. Grundmann R. Pat. 2800013 Ger. // РЖХим. 1980. 11C403П.
3. Кодзи К. Заявка 59-102903 Япония // РЖХим. 1985. 7C411П.
4. Рустамов Х. Р., Поршакова Т. П. // Узб. хим. журн. 1973. № 1. С. 7.
5. Barda N. S., Gray S. L. Pat. 4352909 USA // РЖХим. 1983. 12C407П.
6. Органические реакции. Т. 7/Под ред. Адамса Р. М., 1956. С. 576.
7. Садыхов О. А., Чалабиев Ч. А., Салахов М. С. А. с. 1468896 СССР // Б. И. 1989. № 12. С. 98.
8. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., 1969. С. 541.
9. Гусейнов М. М., Салахов М. С., Рзаев А. Х., Чалабиев Ч. А. // Пласт. массы. 1982. № 1. С. 9.

Институт хлорорганического синтеза
Академии наук Азербайджана,
Сумгайт

Поступила в редакцию
03.10.91

УДК 541.64:536.7

© 1992 г. Р. А. Гаспарян, В. Г. Баранов, М. А. Мартынов,
С. Я. Френкель

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ В ОКРЕСТНОСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА КРИСТАЛЛ – РАСПЛАВ В ГИБКОЦЕННЫХ ПОЛИМЕРАХ

Получены аналитические зависимости энтропии и теплоемкости в области фазового перехода кристалл – расплав в гибкоценных полимерах. Анализ этих зависимостей позволяет утверждать, что фазовый переход в гибкоценных полимерах наблюдается при температуре ниже термодинамической температуры плавления и является переходом первого рода.

Цепочечное строение макромолекул и наличие межмакромолекулярных зацеплений (физических сшивок) в расплаве полимера приводит к тому, что при кристаллизации происходит образование двухфазной системы, в которой кристаллические структуры чередуются с аморфными прослойками. Причем суммарная толщина кристаллита и прилегающей к нему аморфной области, которую обозначим L , в конечном закристаллизованном образце соответствует большому периоду L' , наблюдаемому методом