

Т.А. ЯГУДЕЕВ

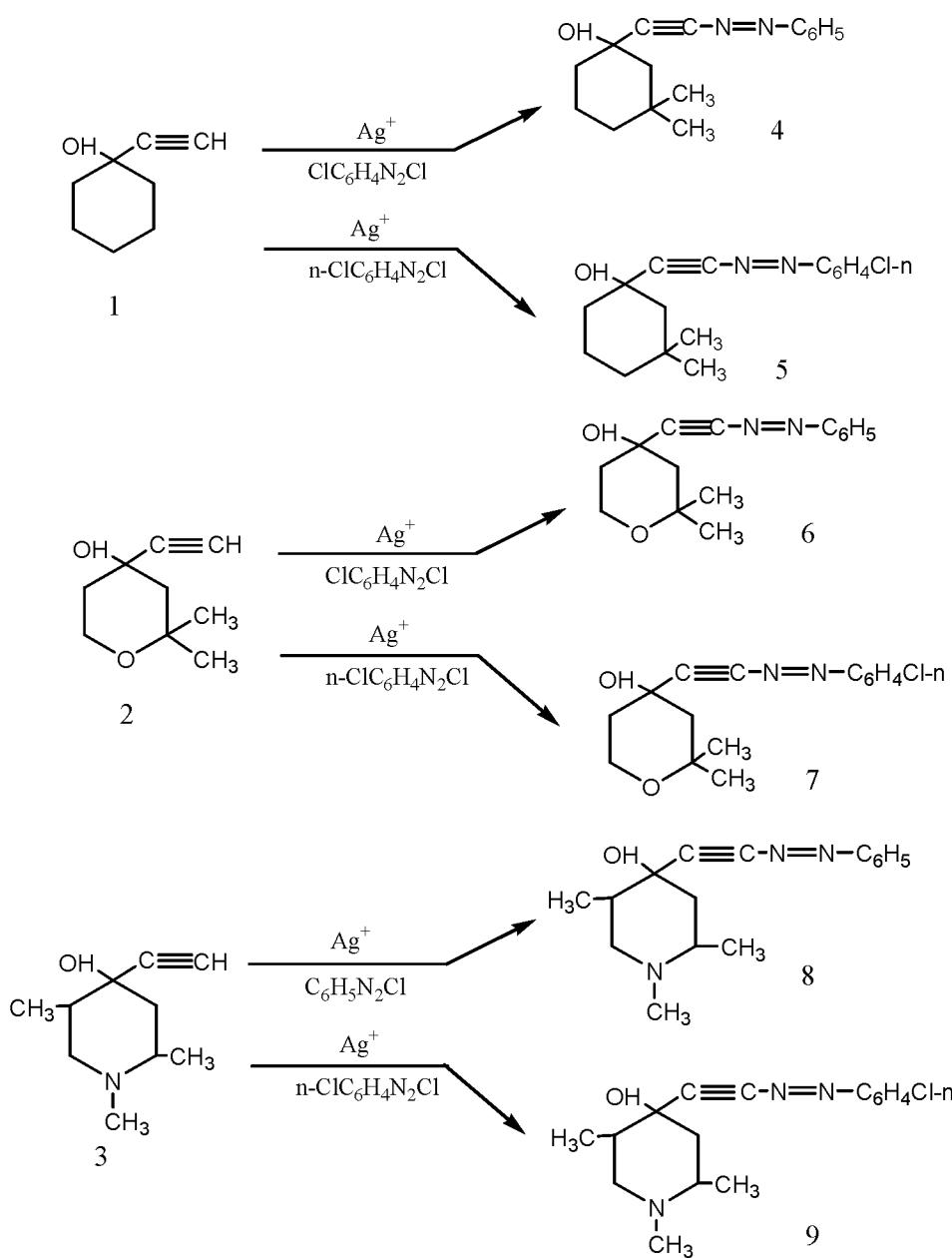
СИНТЕЗ ОКРАШЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Сополимеризацией гетероциклических азоацетиленовых спиртов с винильными мономерами синтезированы окрашенные полимеры. Азоацетиленовые соединения наряду с признаком окраски образующимся полимерам, выполняют функцию слабого ингибитора полимеризации виниловых полимеров.

Получение окрашенных полимеров и сополимеров винильного или углеродного типа является одной из основных проблем в химии и технологии высокомолекулярных соединений в связи с тем, что получаемые полимеры очень редко находят применение в чистом виде. Для улучшения их физико-механических и эксплуатационных свойств, а иногда и просто для снижения стоимости изготовленных из них изделий, в полимер вводят другие ингредиенты: пластификатор, стабилизатор, наполнитель, краситель, мягчитель и др /1/.

Недостатком известных методов синтеза окрашенных полимеров являются приемы затрудняющие, а в некоторых случаях и вообще исключающие такую возможность. Обычный процесс окрашивания и гомогенизации полимера представляет собой довольно продолжительное перемешивание с последующим вальцеванием или экструзией. Учитывая незначительное количество красителя и полимера (составляющие не более 0,001-0,0001 масс. частей на 1 масс. часть полимера, трудно достигнуть однородности ок-

раски массы полимера. Кроме того, чаще всего красители трудно совместимы с полимером и через определенное время высыпаются из него. Наконец, сопутствующие окрашиванию процессы переработки полимеров сопровождаются возникновением дополнительных механических напряжений в них, что приводит к разрыву молекулярных цепей с образованием макрорадикалов (так называемые механо-химические превращения). Последние при этом окисляются кислородом воздуха с возникновением эфирных, кетонных и кислотных группировок. Даже незначительная высокоэластичная деформация происходит с протеканием механо-химических превращений, приводящих к утомлению полимеров и к снижению их выносивости, при длительных нагрузках и повышенных температурах значительно увеличиваются даже фракции с низкими молекулярными весами. В связи с этим введение в полимер различных ингредиентов желательно производить без возникновения даже незначительных механических напряжений. С этой целью многие компоненты полимерных композиций вводят при



набухании полимеров в виде маточных смесей или же на стадии полимеризации. Целью настоящей работы являлось изыскание такого одностадийного метода получения окрашенных полимеров и сополимеров, который приводил бы к образованию идеальной гомогенной смеси, полностью исключив при этом механические напряжения в полимерах.

Для осуществления поставленной задачи нами синтезированы азоацетиленовые спирты циклического и гетероциклического рядов.

Для синтеза азоацетиленовых гетероциклических спиртов использованы свежеприготовленные ацетилениды серебра, полученные путем взаимодействия метанольного раствора AgNO_3

в NH_4OH с растворенным в метаноле 1-этинилцикло-гексанолом-1 (1), 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиранолом-4 (2) и 1,2,5-триметил-4-этинилпиперидолом-4 (3)

В таблице 1 представлены физико-химические константы азоацетиленовых гетероциклических спиртов (4-9). Как видно из таблицы 1-фенилазоэтинилциклогексанол-1 (4), 1-*n*-хлорфенилазоэтинилцикло-гексанол-1 (5), 2,2-диметил-4-фенилазоэтинил-тетрагидропиранол-4 (6), 2,2-диметил-4-*n*-хлорфенилазоэтинилтетрагидропиранол-4 (7) β - и γ -изомеры 1,2,5- trimетил-4-фенилазоэтинилпиперидола-4 (8). β - и γ -Изомеры 1,2,5-три-метил-4-*n*-хлорфенилазоэтинилпиперидола-4

Таблица 1. Азоацетиленовые спирты циклического гетероциклического рядов

№№ пп.	Формулы соединений	Выход, %	Т.пл., °C	Найдено, %				Вычислено, %			
				C	H	N	Cl	C	H	N	Cl
4		70.0	115	73.5	7.0	12.2		73.38	6.81	12.1	
5		92.0	125	63.7	5.7	10.6	13.5	63.46	4.38	9.2	13.1
6		70.0	103	69.7	6.9	10.8		69.2	6.4	10.4	70.0
7		93.0	96	61.5	5.8	9.3	12.1	61.64	3.67	9.22	11.98
8		β-изомер 72.0	181	70.8	7.7	15.5		70.2	7.05	15.1	
9		β-изомер 70.0	168	70.8	7.7	15.5		70.5	7.1	14.9	

(9), являются высокоплавкими кристаллическими веществами. Все они меднокоричневого цвета, что характерно для аналогичных азосоединений, имеющих сопряженные связи.

Показано, что в аммиачных и водных растворах солей серебра осаждается Ag_2C_2 , а сложные соединения, как правило, не образуются. Высказано мнение, что желтый и белый ацетилениды

серебра представляют собой модификации, отличающиеся величиной коллоидных частиц. Ag_2C_2 был получен также реакцией между сухим ацетатом серебра и ацетиленом.

При сополимеризации синтезированных нами ароматических азоацетиленовых соединений с метилметакрилатом и стиролом окрашенные полимеры получаются согласно схеме:

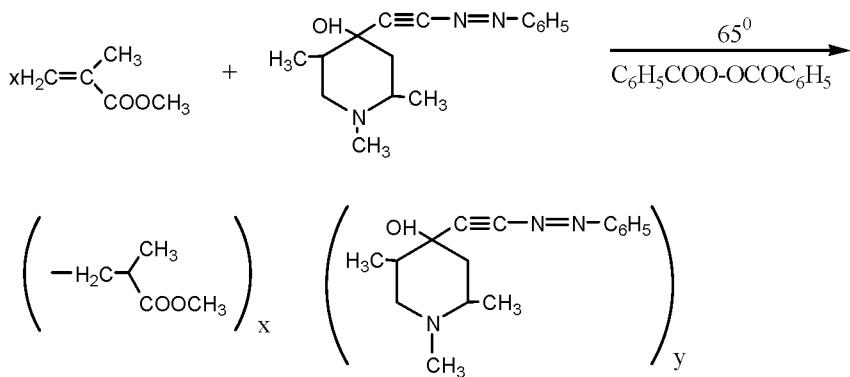


Таблица 2. Характеристика и условия полимеризации окрашенных сополимеров

Мономер	Сомономер	Выход, %	М.в. Т.пл., °C	Растворимость в органических растворителях	Условия сополимеризации
	β-изомер- 1,2,5-триметил-4-фенилдиазоэтинил-пиперидол-4	97,8	<u>46400</u> 228-234	C_6H_6 $C_2H_4C1_2$ $C_2H_5-OC_2H_5$	Инициатор перикись бензоила T = 65°C τ = 10 часов
	2,2-диметил-4-хлорфенилдиазо тинилтетра-гидропиранол-4	96,4	<u>47200</u> 226-232	C_6H_6 $C_2H_4C1_2$ $C_2H_5-OC_2H_5$	Инициатор перикись бензоила. T = 70 °C τ = 12 часов
	2,2-диметил-хлорфенилдиазо этинилтетра-гидропиранол-4	96,3	<u>47500</u> 235-240	C_6H_6 $C_2H_4C1_2$ $C_2H_5-OC_2H_5$	Инициатор перикись бензоила. T = 70°C τ = 12 часов τ = 10 часов
	β -изомер- 1,2,5-триметил-4-фенилдиазоэтинил-пиперидол-4	95,8	<u>68600</u> 133-138	C_6H_6 $C_2H_4C1_2$ $C_2H_5-OC_2H_5$	Инициатор перикись бензоила. T=65 °C, τ=10 часов

При этом окрашивающая хромофорная группа (-C=C- -N=N-) образуется в процессе сополимеризации сомономера азоацетиленового типа с полимеризуемым винильным мономером за счет раскрытия тройной связи. Условия опытов и физико-химические характеристики полученных полимеров приведены в таблице 2.

Таким образом, сополимеризация винильных мономеров с диазоацетиленовыми соединениями позволяют получить химически реакционные полимеры содержащие [-C=C-] связи; способные к дальнейшей модификации (вулканизации, структурирование и т.п.). Кроме того, ацетиленовые соединения параллельно с признаком окраски образующимися полимерам и сополимерам, выполняют функцию слабого ингибитора полимеризации винильных полимеров (как это известно для

других ацетиленовых соединений, что даёт возможность их одновременного использования для уменьшения гель-эффекта, в частности при глубоких степенях превращения метилметакрилата.

ЛИТЕРАТУРА

1. Порай-Кошиц Б.А. Современное состояние вопроса и реакционной способности ароматических диазосоединений // Успехи химии, 1970. Т 49. Вып. 4. С. 608-621.

Резюме

Диазоацетиленді қосылыстар винил мономерімен қос-полимерлеу арқылы бояулы полимерлер алуға мүм-кіндік беретіндігі корсетілген. Азоацетиленді қосылыстар бояулы полимерлер алушмен қатар винилполимер-лерінің ингибиторлары болатындығы көлтірілген.

Поступила 18.09.2008 г.