

Таким образом, ИК спектроскопическим исследованием нами качественно охарактеризованы галогенированные в ДМФА поливиниленицианиды и продукты их гидролиза и алкоголиза. Количественный состав полученных продуктов рассчитывался с использованием привесов (в %) и элементного анализа (табл.).

При расчетах составов продуктов I нами игнорировались незначительные количества звеньев, содержащих формоксильные группы. Не учитывались также те небольшие количества звеньев, которые могли бы образоваться путем заместительного галогенирования. Расчеты, проведенные согласно [4], показали, что низкотемпературное галогенирование полисопряженных полимеров, содержащих сильнополярные заместители, не отличается высокой степенью превращения (70,31% для хлорирования и 60,31% для бромирования). При этом доля сопряженного галогенирования составляет 42,95 и 30,23% для хлорирования и бромирования, соответственно. Составы продуктов I, рассчитанные с использованием результатов различных анализов, согласуются удовлетворительно.

Расчеты составов продуктов II подтвердили результаты ИКС исследований, согласно которым, при термообработке продуктов I выделение ДМФА сопровождается побочным процессом—дегидрогалогенированием.

При расчетах составов продуктов гидролиза III и алкоголиза IV нами использовались значения n , m и l , полученные при осаждении продуктов галогенирования нейтральным осадителем—диэтиловым эфиром (продукт I). Расчеты звеньев, содержащих формоксильные (продукт III) и гидроксильные (продукт IV) группы, проводились аналогично [5, 6]. Из данных таблицы видно, что и в этих случаях, составы продуктов, рассчитанные с использованием данных различных анализов, согласуются удовлетворительно.

Степень превращения при гидролизе составляет 77,38% для хлорированных и 74,99% для бромированных продуктов, что значительно выше по сравнению с аналогичными продуктами, полученными на основе бутадиеновых полимеров [5]. Выше также степень превращения при алкоголизе—42,35% для хлорированных и 45,91% для бромированных продуктов [6].

Таким образом, галоидированием поливиниленицианида в среде ДМФА и дальнейшим высаживанием в различных осадителях можно получить модифицированные продукты, содержащие галоидные, иммониевые, формоксильные, гидроксильные и другие группы. Варьируя условиями галоидирования и высаживания галоидированных полимеров, можно целенаправленно регулировать состав и свойства полученных продуктов.

Экспериментальная часть

Поливиниленицианид получали согласно [2]. Используемые реактивы очищались согласно [4].

Хлорирование проводилось в 3% растворе при $-10 \div -5^\circ$ пропусканьем газообразного хлора через раствор ДМФА в течение 4 ч

Некоторые характеристики галогенированных продуктов поливинилпирролидона

Модифицированный продукт	Привес продуктов хлорирования/бромирования, %	Содержание элементов в продуктах, %				Содержание модифицированных звеньев в продуктах галогенирования, полученное исходя из расчетов на основе привеса и содержания, мол. %													
		углерод	азот	хлор	бром	галогена							углерода						
						1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
I	141,13	37,97	14,80	40,30	—	30,20	39,09	30,71	—	—	—	—	29,17	41,13	29,70	—	—	—	—
	215,32	26,54	10,33	—	60,15	39,54	42,55	17,91	—	—	—	—	39,83	41,62	18,55	—	—	—	—
II	91,71	36,82	14,29	47,92	—	29,82	61,68	—	—	8,37	—	—	29,17	61,20	—	—	9,63	—	—
	179,11	25,33	9,80	—	64,21	40,16	54,41	—	—	5,43	—	—	39,83	53,81	—	—	6,36	—	—
III	112,09	37,99	13,01	38,09	—	30,29	39,09	—	7,04	—	23,67	—	29,17	41,13	—	6,10	—	23,07	—
	186,34	26,99	10,02	—	58,80	39,54	42,55	—	4,46	—	13,45	—	39,83	41,62	—	4,67	—	13,88	—
IV	119,04	37,82	12,55	40,46	—	30,20	39,09	—	18,40	—	—	12,31	29,17	41,13	—	16,44	—	—	13,26
	193,66	26,55	—	—	60,26	39,54	42,55	—	9,30	—	—	8,61	39,83	41,62	—	10,43	—	—	8,12

(до изменения цвета раствора). Бромирование осуществляли в тех же условиях 25% раствором брома в ДМФА. Продукты галонирования осаждались из двукратно разбавленной ДМФА реакционной смеси, охлажденной до 10° абсолютным диэтиловым эфиром (продукт I), водой (продукт III) или метиловым спиртом (продукт IV), при интенсивном перемешивании и подаче смеси со скоростью 10 мл/мин. Общее соотношение ДМФА: осадитель 1:5, продукты промывались несколько раз соответствующим осадителем до исчезновения следов брома, сушились под вакуумом при 40° до постоянной массы. Переосаждение проводилось аналогичным образом из 3% растворов ДМФА соответствующим осадителем.

Термообработка продуктов проводилась в атмосфере азота при 90—95° в течение 2 ч.

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в виде пленки.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Чухаджян Г. А., Кабалян Ю. К., Петросян В. А. — Изв. АН АрмССР, ХН, 1965, т. 18, с. 429.
2. Чухаджян Г. А., Калайджян А. Е., Петросян В. А. — ВМС, 1970, А 12, № 1, с. 171.
3. De Roocker A., Radzitsky P. — Bull. Soc. chim. Belg. 1970, v. 79, p. 531.
4. Петросян В. А., Григорян С. А., Мушегян А. В., Маркарян М. А. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 6, с. 357.
5. Петросян В. А., Григорян С. А. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 7, с. 432.
6. Петросян В. А., Григорян С. А. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 7, с. 437.