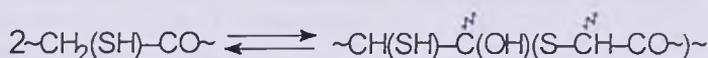


Взаимодействие ЭПХ и ПХБО с сульфидом натрия

Мол.% эпокси- дных (хлор-кето- новых) групп	Количес- тво поли- мера, г	Выход поли- тиола, г	Найдено, %			СОЕ, экв/г по		
			С	Н	S	0,09 н КОН	0,11 н Hg(NO ₃) ₂	0,05 н AgNO ₃
ЭПХ								
93	1,6	1,5	47,81	5,23	31,3		11,9	
90	2,1	1,9	47,64	5,12	31,0	4,6	11,1а	3,0
62	0,456	0,45	48,21	4,80			3,7в	
47	1,0	1,0	50,80	5,40		2,3	5,5	1,2
ПХБО								
74	1,4	1,1	48,91	5,43		2,9	10,9	4,0
71	1,5	1,4	49,05	4,94		2,0		

а — по 0,028 н нитрату ртути СОЕ=8,3; б — вместо ДМФ брали 1 мл H₂O; в — % превращения хлороксирановых групп б3.

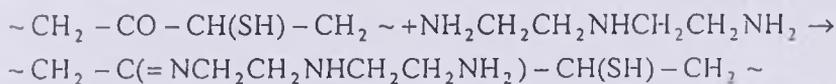
Полученные полимеры в основном не растворяются в органических растворителях, вероятно, вследствие межмолекулярной реакции [10]:



Однако ПБТ, содержащий 93 мол.% тиольных единиц, очень медленно растворяется в водной щелочи благодаря обратной реакции, а возможная реакция окисления сульфгидрильных групп в дисульфидные, приводящая к структурированию, практически не протекает. Практически не протекает также межмолекулярная реакция тиолятных и хлороксирановых групп.

В ИК спектрах политиолов (в вазелиновом масле) наблюдаются поглощения при 1715-1720 (СО), 2680, 2720 и 1270 см⁻¹ (SH). Количество 1-бутантиол-2-он-1,4-дильных единиц рассчитано по данным СОЕ, определенным по 0,11 н раствору нитрата ртути (II) и по реакции с метилатом лития в метаноле. Из данных табл.2 следует, что при определении СОЕ по 0,09 н КОН; 0,028 н Hg(NO₃)₂ и 0,05 н AgNO₃ ионный обмен не протекает количественно. Полученный политиол имеет самую высокую СОЕ из известных.

Благодаря наличию кетотиоловых групп ПБТ может служить важным исходным соединением для получения α-замещенных политиолов. Так, ПБТ с диэтилентриамином дает поли(2-(1,4,7-триазагептилен)-1-бутантиол-1,4-диил-со-2-хлор-1-бутен-1,4-диил).



В ИК спектре полимера сильно уменьшается интенсивность поглощения при 1715-1720 (CO), имеется сильное поглощение при 1650-1660 (C=N), 3200-3450, 1620 пл., 1570 $см^{-1}$ (NH). Согласно данным элементного анализа, процент превращения кето групп около 72. Полученный полимер имеет СОЕ по 0,028 н Hg(NO₃)₂ 9,0, по 0,1 н HCl 3,9, по 0,05 н AgNO₃ — 3,6 мэкв/г.

Экспериментальная часть

ЭПХ и ПХБО получили по методикам [11,12]. Использовали кристаллический сульфид натрия марки "ч.". ИК спектры регистрировали на приборе "UR-20" в вазелиновом масле.

Реакция ЭПХ и ПХБО с сульфидом натрия. К 1 ммоль бензольного раствора ЭПХ или ПХБО (1 г полимера растворяли в 6 мл бензола) добавляли 0,8 мл ДМФА, 0,94 г (3,7 ммоль) кристаллогидрата сульфида натрия, хорошо перемешивали в инертной атмосфере и оставляли при комнатной температуре на 2 дня, затем нагревали на водяной бане 3 ч. Реакционную смесь фильтровали, полимер промывали водой до отсутствия сульфид-иона, обрабатывали соляной кислотой, промывали водой до нейтральной реакции и сушили при 50°/2 кПа. Выход 98±2%.

Взаимодействие ПБТ с диэтилентриамином. Смесь 0,26 г (2,4 ммоль) ПБТ (невысушенный), 1 мл этилового спирта и 0,22 г (2,1 ммоль) диэтилентриамина нагревали на водяной бане с обратным холодильником 10 ч, осадок экстрагировали хлороформом и сушили. Выход 0,36 г. Найдено, %: С 43,53; Н 6,4; N 14,90; S 17,23.

Определение статических обменных емкостей проводили известными методами [13].

ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ԷՊՕՔՍԻԳԻ ԵՎ ՊՈԼԻ(1-ՔԼՈՐ-2-ՔՈՒՏԱՆՈՆ-1,4-ԳԻՒԼ-ՀԱՍՍ-2-ՔԼՈՐ-1-ՔՈՒՏԵՆ-1,4-ԳԻՒԼ)-Ի ՓՈԽԱԶԳԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՍՈՒԼՖԻԴԻ ՀԵՏ

Ա. Հ. ԳՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Ռ. Հ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Ն. Ա. ԳՈՒՐԳԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է պոլիբլոբոպրենի էպօքսիդի և պոլի(1-բլոբ-2-բուտանոն-1,4-դիլի-համա-2-բլոբ-1-բուտեն-1,4-դիլի)-ի փոխազդեցությունը նատրիումի սուլֆիդի հետ և մշակվել է պոլի(1-բուտանիթիոլ-2-ոն-1,4-դիլի-համա-2-բլոբ-1-բուտեն-1,4-դիլի)-ի ստացման եղանակը: Դիէթիլենտրիամինի հետ ստացված պոլիթիոլի փոխազդեցության ուսումնասիրությունից պարզվել է, որ այն լավ ելանյութ է հանդիսանում α -տեղափոխված պոլիթիոլների ստացման համար:

Ստացված պոլիթիոլը ունի բարձր փոխանակային տարողություն Hg^{2+} իոնի նկատմամբ (11,9 մէկ/գ):

REACTION OF EPOXIDIZED POLYCHLOROPRENE AND POLY(1-CHLORO-2-BUTANON-1,4-DIYL-CO-2-CHLORO-1- -BUTEN-1,4-DIYL) WITH SODIUM SULFIDE

A. H. DURGARYAN, R. H. ARAKELYAN and N. A. DURGARYAN

To synthesize new thiol group – containing polymers, which are promising as ionites, complexones, polyelectrolytes, etc. products, we studied the reaction of epoxidized polychloroprene and poly(1-chloro-2-butanon-1,4-diyl-co-2-chloro-1-buten-1,4-diyl) with sodium sulfide.

The method of poly(1-butanthiol-2-on-1,4-diyl-co-2-chloro-1-buten-1,4-diyl) (PBTh) preparation was worked out.

Conversion of chlorooxirane and chloroketo groups into –thio-groups proceeds quantitatively in benzene-DMF mixture.

The compounds prepared are insoluble in organic solvents and have high sorption exchange capacity (11,9 meq/g) with respect to 0,11 N $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

The reaction of PBTh with diethylenetriamine results in poly(1,4,7-triazaheptylidene)-1-butanthiol-1,4-diyl-co-2-chloro-1-buten-1,4-diyl).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Цига Дж., Григоревич З., Бернару Я. – Пат. ПНР. 68781. РЖХ 1975, 5Т462П.
- [2] Накасуги О., Иосио Х., Мицеуру И. – Яп. Пат. 45-82005. РЖХ 1978, 14С500П.
- [3] Фулзимото Я., Масумура И., Хасимото Ю. – Яп. Пат. 51-28274. РЖХ 1977, 9Т335П.
- [4] Кассиди Г.Дж., Кун К.А. Окислительно-восстановительные полимеры, Л., Химия, 1967.
- [5] Overberger C.G., Levits A. // J. Am. Chem. Soc., 1977, v.78, p.4792.
- [6] Тару М., Мицуки О., Тэрюоа Х. – Пат. Яп. 1-311118. РЖХ 1990, 2П493П.
- [7] Keiji Y., Hayato S., Kazuichi T. // J. Makromol. Sci., A 1989, №9, p.1291.
- [8] Дургарян А.А., Есаян Г.Е., Григорян А.С. // Высокомолек. соед., 1984, т.26Б, №11, с.806.
- [9] Дургарян А.А., Григорян А.С., Есаян Г.Е. // Арм. хим. ж., 1984, т.37, №10, с.758.
- [10] Beilst. b.1, E.1V, s.3982.
- [11] Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Есаян Г.Е., Дургарян Н.А. // Высокомолек. соед., 1998, сер.Б, т.40, №7, с.1231.
- [12] Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Адамян А.Г. // Арм. хим. ж., 1991, т.44, №9-10, с.560.
- [13] Салдадзе Г.М., Пашков А.Б., Титов В.С. Ионообменные высокомолекулярные соединения, М., 1966, с.85.