

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XI

1969

№ 4

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 678.01:54:678.76

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИИЗОПРОПИЛДИТИОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ С ПОЛИИЗОПРЕНОМ

В. В. Береснев, П. А. Кирпичников

Нами была показана возможность присоединения диалкилдитиофосфорных кислот к полиизопрену и полибутиадиену в растворе как в присутствии инициаторов радикального типа, так и при УФ-облучении [1, 2]. В настоящей работе приводятся новые данные о взаимодействии дипропилдитиофосфорной кислоты (ДИПДТФК) с полиизопреном.

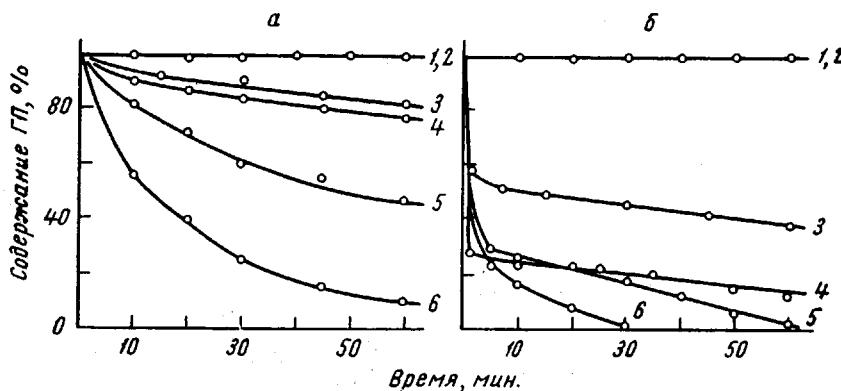


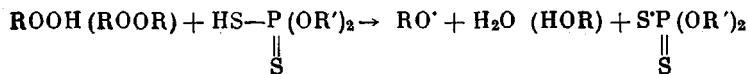
Рис. 1. Взаимодействие в толуоле:

а — ДИПДТФК с ГП: 1, 2 — ГП при 20 и 70°; 3 — ДИПДТФК : ГП = 1 : 1 (3, 5) и 1 : 2 (4, 6); 3, 4 — 20; 5, 6 — 70°; б — ДИПДТФК с ПБ: 1, 2 — ПБ при 20 и 70°; 3—6 — ДИПДТФК : ПБ = 1 : 1 (3, 5) и 2 : 1 (4, 6); 3, 4 — 20; 5, 6 — 80°

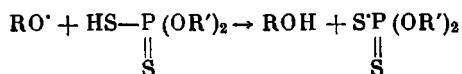
В [3, 4] изучено инициирование цепного радикального процесса структурирования диеновых эластомеров окислительно-восстановительными системами в углеводородных средах при низкой температуре. Недавно появилось сообщение [5] о взаимодействии карбоксилсодержащих RS' -радикалов с полибутиадиеном. RS' -радикалы генерируются системой, состоящей из тиогликолевой кислоты и гидроперекиси кумола (ГП). В этой связи представлялось интересным изучить взаимодействие ДИПДТФК с ГП и перекисью бензоила (ПБ).

Изучение кинетики взаимодействия ДИПДТФК с ГП (рис. 1) в толуоле показывает, что реакция протекает с заметной скоростью уже при 20°. Повышение температуры и мольного отношения ДИПДТФК : ГП увеличивает скорость этой реакции. ПБ еще более активна в отношении ДИПДТФК (рис. 1, б).

Взаимодействие ДИПДТФК с ГП и ПБ при низкой температуре приводит, вероятно, к генерированию свободных радикалов:



Образовавшиеся RO^{\cdot} -радикалы могут генерировать новые радикалы по схеме:



Как $(R'O)_2PSS'$, так и RO^{\cdot} присоединяются по двойной связи полизопрена, на что указывает наличие в ИК-спектрах модифицированных продуктов полос, соответствующих указанным радикалам, и понижение интенсивности полосы поглощения, характерной для двойной связи [1, 2].

Реакции, приводящие в углеводородных средах к ускорению распада перекисей и гидропереки-

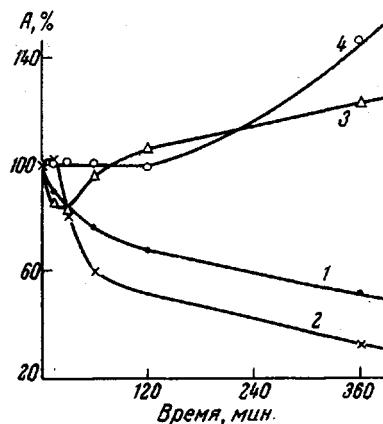


Рис. 2

Рис. 2. Относительное изменение вязкости (A) полизопрена в бензole при 80° в присутствии ПБ и ДИПДТФК:

1 — полизопрен; 2 — полизопрен + ПБ; 3 — полизопрен + ДИПДТФК; 4 — полизопрен + ДИПДТФК + ПБ

Рис. 3

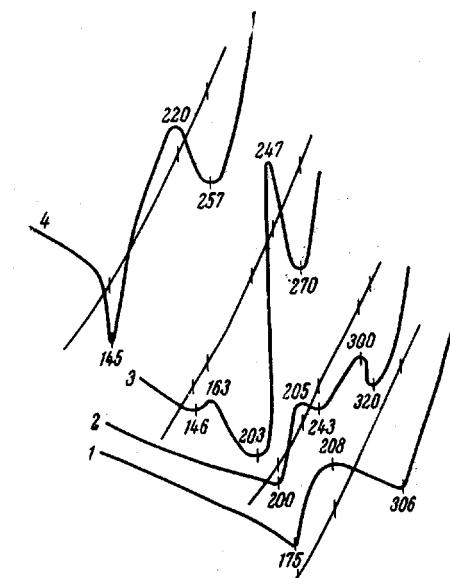


Рис. 3. ДТА-кривые продуктов присоединения ДИПДТФК к полизопрепу:

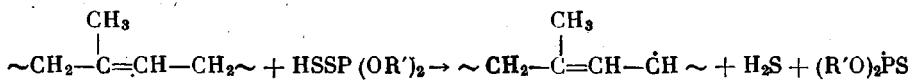
1 — полизопрен; 2, 4 — полизопрен, содержащий 0,66% Р и 0,85% S (2); 1,34% Р и 2,55% S (3); 2,08% Р и 5,33% S (4)

сей, сопровождаются развитием цепных радикальных процессов, вызывающих структурирование и деструкцию полимеров [4]. Интересно было проследить эти процессы при взаимодействии ДИПДТФК с полизопреном. В условиях реакции полизопрен в значительной степени подвергается деструкции, которая ускоряется ПБ (рис. 2). Присутствие в системе ДИПДТФК лишь в начальный момент ускоряет деструкцию полизопрена; в дальнейшем начинают преобладать процессы структурирования. Система, состоящая из ДИПДТФК и ПБ, также приводит к структурированию полизопрена. Хорошая растворимость модифицированных продуктов [1, 2] свидетельствует о незначительной роли процессов структурирования.

Присоединение ДИПДТФК к полизопрепу развивается в отдельных макромолекулах, поскольку конечный продукт реакции содержит значительное количество низкомолекулярной фракции, практически не содер-

жащей по данным элементарного анализа фосфора и серы. Нарушение статистического характера реакции присоединения тиокислот к полизопрену отмечалось ранее в работах [6, 7]. Непрореагировавшие с ДИПДТФК молекулы полизопрена подвергаются деструкции за счет отрыва атома водорода свободными радикалами с последующим распадом образовавшегося полимерного радикала или образованием пространственных структур.

ДИПДТФК взаимодействует с полизопреном и в отсутствие радикального инициатора. В этом случае, по-видимому, образуются фосфоранильные радикалы:



или идет через образование полимерных перекисей. Продукты взаимодействия в этом случае значительно структурированы ($[\eta] = 6,12$), в то время как в аналогичных условиях в присутствии ПБ модифицированный полизопрен имеет $[\eta] = 2,85$.

Изучение термодеструкции полученных полимеров методом ДТА (рис. 3) показывает, что полизопрен, содержащий небольшое количество связанной ДИПДТФК, имеет повышенную стойкость в отношении термодеструкции по сравнению с контрольным полизопреном. С увеличением содержания ДИПДТФК появляется эндотермический пик в области 146° , площадь которого увеличивается с повышением содержания связанной ДИПДТФК. Наличие этого пика мы связываем с отщеплением $(\text{R}'\text{O})\text{PSS}$ -группы.

Экспериментальная часть

Характеристика исходных продуктов и их подготовка к эксперименту описана в работе [1].

Методика эксперимента. Взаимодействие ДИПДТФК с ГП и ПБ проводили в термостатированной колбе с мешалкой. Навеску ДИПДТФК заливали рассчитанным количеством раствора ГП или ПБ в толуоле (концентрация 0,05 моль/л). Периодически отбирали пробы для определения содержания ГП или ПБ. Взаимодействие ДИПДТФК с полизопреном проводили по описанной методике [2]. Для определения изменения вязкости полизопрена в ходе реакции отбирали пробы реакционной массы, которые растворяли в бензоле и тщательно перемешивали и измеряли вязкость.

Методика анализа. Определение содержания ГП и ПБ проводили полярографически на приборе с чувствительностью $1 \cdot 10^{-7} \text{ а.м.м.}$. Фоном для определения ГП служил 0,3 н. раствор LiCl в смеси бензол — этанол (1 : 4) [8], для ПБ — 2%-ный раствор NH_4NO_3 и 0,2%-ный раствор метилового красного в бензоле — этаноле (1 : 4) [9]. $E_{1/2, \text{ГП}} = -1,05$, $E_{1/2, \text{ПБ}} = +0,19$. Для полярографирования брали 5,0 мл фона и 0,1 мл реакционной смеси. Характеристическую вязкость определяли по общепринятой методике [10]. ДТА проводили на пиromетре Курнакова с записью на ЭПП-09.

Выходы

1. Изучено взаимодействие дизопропилтиофосфорной кислоты с гидроперекисью кумола и перекисью бензоила.
2. Предложен механизм взаимодействия дизопропилтиофосфорной кислоты с полизопреном.
3. Изучена термодеструкция фосфорилированного полизопрена.

Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
28 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Береснев, П. А. Кирпичников, Высокомолек. соед., Б9, 809, 1967.
2. В. В. Береснев, П. А. Кирпичников, Тр. Казанского химико-технологического ин-та, 36, 457, 1967.
3. Е. И. Тинякова, Е. К. Хренникова, Б. А. Долгоплоск, В. Н. Рейх, Т. Г. Журавлева, Ж. общ. химии, 26, 2476, 1056.
4. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, В. Н. Рейх, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 851.

5. И. Ф. Гавриленко, Б. А. Долгоплоск, Ф. Е. Куперман, И. Н. Маркевич, Н. Н. Стефановская, Е. И. Тинякова, Высокомолек. соед., А9, 984, 1967.
6. И. А. Туторский, С. В. Новиков, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., 6, 2163, 1964.
7. И. А. Туторский, С. В. Новиков, Б. А. Догадкин, Ж. физ. химии, 39, 2157, 1965.
8. М. Ф. Романцев, Э. С. Левин, Ж. аналит. химии, 18, 1109, 1963.
9. В. Д. Безуглый, Полярография в химии и технологии полимеров, Изд-во ХГУ, 1964, 107.
10. А. И. Шатеништейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, Н. П. Ализанов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярновесового распределения полимеров, изд-во «Химия», 1964.

УДК 661.728:678.01:53

ОЦЕНКА РАЗМЕРОВ МАКРОМОЛЕКУЛ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ В РАСТВОРЕ ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Т. И. Самсонова, Л. С. Болотникова, С. Я. Френкель

Существующие гидродинамические теории [1—7], связывающие характеристическую вязкость $[\eta]$, молекулярный вес (M) (определенный независимо) и среднеквадратичное расстояние между концами цепи $(\bar{h}^2)^{1/2}$, позволяют определить невозмущенные размеры макромолекул в растворе. В случае θ -растворителя эти теории дают сходящиеся в пределах 10% результаты, а в любых других растворителях необходимо учитывать влияние объемных эффектов. Исключить эти эффекты и оценить невозмущенные (соответствующие θ -точке) размеры можно с помощью уравнения Штокмайера — Фиксмана [8]

$$[\eta] = K_\theta M^{1/2} + 0,51 B \Phi_0 M + \dots, \quad (1)$$

где K_θ — предэкспоненциальный множитель в уравнении $[\eta]_\theta = K_\theta M^{0.5}$ для θ -растворителей

$$K_\theta = \Phi_0 \left(\frac{\bar{h}^2}{M} \right)^{1/2}$$

Φ_0 — параметр Флори, превращающийся в θ -растворителе в константу, равную $2,86 \cdot 10^{21}$, не зависящую от молекулярного веса; B — параметр, характеризующий взаимодействие полимер — растворитель, пропорциональный второму вириальному коэффициенту, а значит и параметру набухания Флори, a , непосредственно учитывающему объемные эффекты $(\bar{h}^2)^{1/2} = (\bar{h}^2)_0^{1/2} \cdot a$. Уравнение (1) было выведено в предположении, что эффект гидродинамической проницаемости незначителен и что верно соотношение $\alpha_\eta^3 = a^{2.43}$, где a — упомятный «обычный» параметр набухания Флори $a^3 = [\eta] / [\eta]_\theta$, а $[\eta]_\theta$ — характеристическая вязкость в θ -растворителе [9]. При этом авторы исходят из соотношения $a^3 = 1 + 2z$, где z — фактор, характеризующий взаимодействие полимера с растворителем и объемные эффекты, пропорциональные исключенному объему и (\bar{h}^2) . По теории Курата — Ямакава, $\alpha_\eta^3 = 1 + 1,55 z$ [10].

Для определения размеров полужестких макромолекул Птицыным и Эйнером [11] был предложен метод, учитывающий жесткость и конечность цепи. Из двух введенных ими функций одна $\kappa(n/\lambda)$ учитывает чисто геометрический фактор (жесткость), а другая — $\varphi(\lambda, n)$ — чисто гидродинамический фактор.

$$\kappa(n/\lambda) = \frac{3R^2}{b_0^2 \lambda n} = 1 - \frac{3}{(n/\lambda)^3} \left[\left(\frac{n}{\lambda} \right)^2 - 2 \left(\frac{n}{\lambda} - 1 + e^{-n/\lambda} \right) \right], \quad (2)$$