

**К ВОПРОСУ О ПОЯВЛЕНИИ СИГНАЛА
ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В ПРОДУКТАХ
СУЛЬФИДИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ
С БЕНЗОЛЬНЫМИ КОЛЬЦАМИ В ЦЕПИ**

В. С. Глуховской, Э. С. Костин, И. И. Юкельсон

В проведенных работах [1, 2] был предложен механизм реакции термического взаимодействия насыщенных полимеров с серой. Для определения строения образующихся в процессе сульфидирования промежуточных продуктов с целью подтверждения механизма использовали как физические, так и химические методы [2—4]. Представляет интерес изучение продуктов сульфидирования методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), позволяющим определить наличие свободных радикалов, поскольку процесс сульфидирования рассматривается как идущий через стадии образования свободных радикалов различного строения. Уже указывалось [5], что продукты взаимодействия полиариленалкилов (ПАА) и полиг(1,3-диметил)фениленсульфида (ПФС) с серой обнаруживают сигнал ЭПР.

В данной работе изучали влияние условий реакции взаимодействия серы с ПФС на характер спектра ЭПР и количество образующихся парамагнитных частиц (ПМЧ) в полученных продуктах.

Для исследований ПФС был получен по реакции поликонденсации *m*-ксилола с элементарной серой в присутствии AlCl_3 по методике, описанной в [6]. Полимер тщательно промывали изопропиловым спиртом, отделяли от свободной серы охлаждением до 0° толуольного раствора и вакуумировали при 160°.

Продукт, обработанный указанным способом, представлял собой вязкую массу коричневого цвета, растворимую в ароматических углеводородах, содержащую 20,5% связанной серы. Молекулярный вес ПФС, определенный криоскопически, составлял 542. Для выяснения нали-

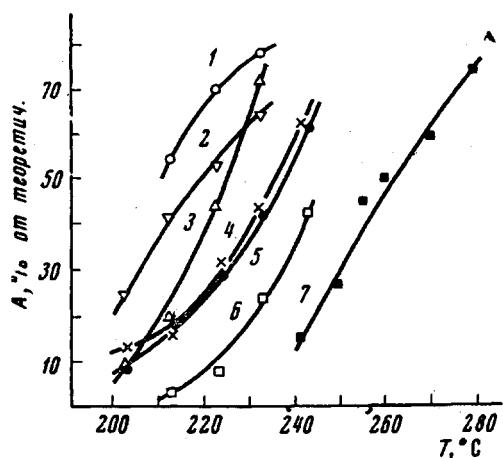


Рис. 1. Зависимость количества выделившегося H_2S (A) от температуры реакции:

1 — полидифениленэтил; 2 — поликумиленэтил; 3 — политолуилиленэтил; 4 — полиэтилфениленэтил; 5 — полифениленэтил; 6 — полихлорфениленэтил; 7 — ПФС. Содержание серы в начале реакции 10% по весу

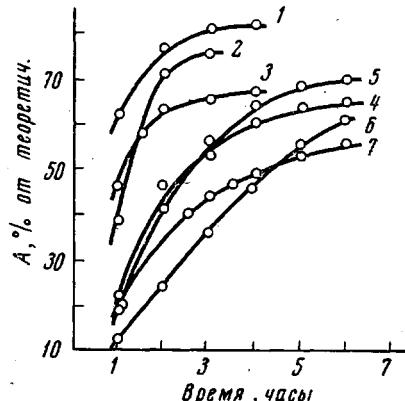


Рис. 2. Зависимость количества выделившегося H_2S (A) от времени реакции. Обозначения те же, что и на рис. 1; температура реакции полиариленалкилов с серой 233°, ПФС — 250°

ния в полимере дисульфидных связей использована методика [7], основанная на реакции дисульфидной связи с алюмогидридом лития. ПФС обрабатывали в среде аргона эфирным раствором LiAlH_4 при 20°. При этом наблюдало выделение водорода и повышение температуры реакционной смеси на 30°. Продукт реакции обрабатывали водой, промывали и высушивали. Выделенное вещество слабо-желтого цвета содержало 14,15% связанной серы и плавилось при температуре выше 100°.

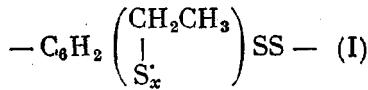
Взаимодействие ПФС с LiAlH_4 и отсутствие в выделяющемся газе сероводорода указывают на наличие в полимере дисульфидных связей.

Сульфидирование ПФС осуществляли в среде аргона в запаянных ампулах способом, описанному в [1], с той лишь разницей, что для равномерного смешения полимера с серой после достижения температуры 150° , при которой содержимое ампул было подвижным, они встряхивались. Нагревание производили в масляном терmostate. О скорости взаимодействия серы с полимером судили по количеству образующегося сероводорода.

В процессе сульфидирования выделяется H_2S и образуется твердый продукт темно-красного цвета, температура плавления которого на стадии форполимера зависит от условий реакции. Конечным продуктом сульфидирования является порошкообразное вещество нерастворимое и неплавкое. В отличие от полиариленалкилов [2] каучукоподобного продукта при сульфидировании ПФС не получено. Выделение сероводорода при взаимодействии полимера с серой происходит в более жестких условиях, чем в случае с ПАА. Если последние легко реагируют с серой при 200° , то ПФС практически вступает в реакцию при 230° (рис. 1). Из рис. 2 видно, что по скорости выделения H_2S ПФС менее активен, чем полихлорфениленэтил, который наиболее инертен из изученных ПАА. Такое различие можно объяснить меньшей подвижностью водородных атомов в метильных группах $-\text{CH}_3$ из-за резонансной стабилизации последних в отличие от водородных атомов метиленового мостика $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ в полиариленалкилах, где они довольно подвижны.

Полученные продукты реакции на различных стадиях сульфидирования были подвергнуты радиоспектроскопическим исследованиям. Методика проведения измерений проводилась так же, как в работе [5].

На ранних стадиях реакции и при низкой температуре (рис. 3, 4) наблюдался асимметричный спектр ЭПР. По мере увеличения температуры синтеза, а следовательно, и увеличения использования серы на выделяющийся H_2S , а также расходуемой на образование мостика $-\text{S}_x-$, согласно схеме реакции, предложенной в [5], спектр ЭПР переходит в симметричную форму. Такая же картина наблюдается и в спектрах ЭПР окисленного пропилена [8]. Полученные сильно асимметричные спектры ЭПР должны принадлежать радикалам



как это показано на примере разрушенного цистина, содержащего радикалы $-\text{CH}_2-\text{S}^\cdot$ [9].

Радикалы I возникают на ранней стадии сульфидирования, когда расход серы на H_2S и связь $\text{C}-\text{S}_x-\text{C}$ незначителен. По мере исчерпывания серы на образование указанных продуктов начинают преобладать радикалы типа $-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{SS}^\cdot$ (II), о чем свидетельствует форма спектров ЭПР. В продуктах сульфидирования на начальной стадии должны присутствовать как радикалы I, так и II, которые проявляются в виде одного сигнала ЭПР [10], но с преобладанием радикалов I.

С увеличением выхода сероводорода (рис. 1) возрастает количество радикалов (рис. 5, a). Однако при увеличении продолжительности реакции

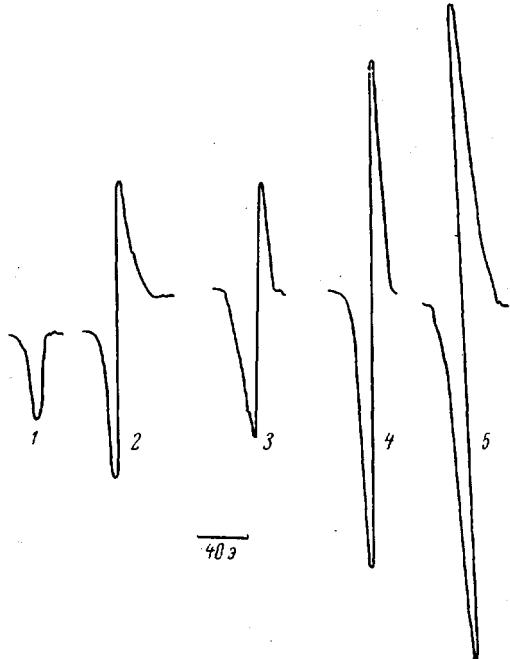


Рис. 3. Спектры ЭПР сульфидированного ПФС при различных температурах:

1 — 240° ; 2 — 250° ; 3 — 260° ; 4 — 270° ; 5 — 280° . Время реакций 2 часа, спектры ЭПР 3, 4 и 5 сняты при усилении в ~ 3 раза меньше, чем 1 и 2

сульфидирования при 250° наблюдается перегиб (рис. 5, б), соответствующий появлению асимметричного спектра ЭПР (рис. 4). Уменьшение количества радикалов с одновременным появлением асимметричного спектра ЭПР, принадлежащего радикалам I, по-видимому, объясняется благоприят-

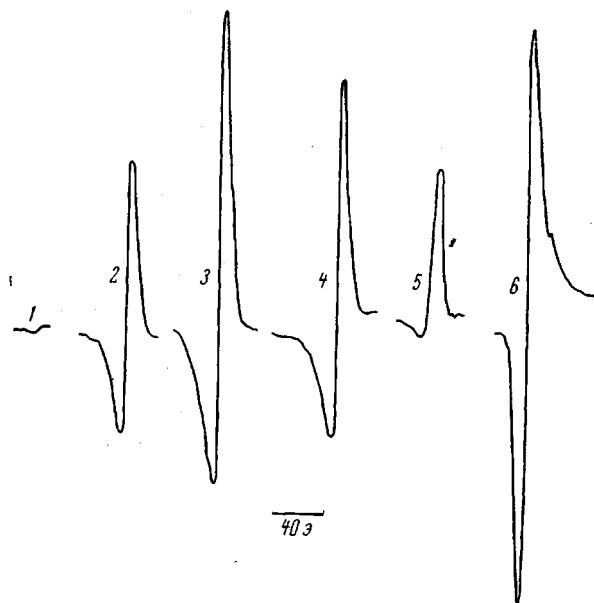


Рис. 4. Спектры ЭПР сульфидированного ПФС. Температура реакции 250° . Цифры у кривых — продолжительность, часы

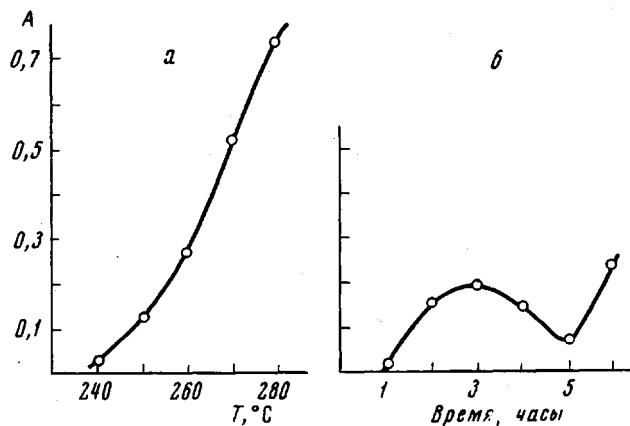


Рис. 5. Зависимость количества парамагнитных частиц ($A = \text{ПМЧ}/g \cdot 10^{20}$) от температуры (а) и времени сульфидирования (б)

ными условиями для рекомбинации образующихся радикалов II, поскольку они менее стабильны, чем I [10]. При дальнейшем нагревании происходит, согласно схеме реакции [5], разрушение сульфидных остатков $-\text{S}'_x$ с образованием H_2S и $\text{C}-\text{S}'_x-\text{C}$ и радикалов типа II.

Выходы

1. По скорости выделения сероводорода при сульфидировании показано, что поли-(1,3-диметил)фениленсульфид (ПФС) взаимодействует с серой в более жестких условиях, чем полиариленалкилы.

2. Установлено, что продукты взаимодействия ПФС с серой на различных стадиях имеют разную форму спектра ЭПР. Асимметричный спектр свидетельствует о наличии радикалов типа $-C_6H_2(CH_2CH_3)SS-$, а симметричный принадлежит радикалам типа $-C_6H_2(\overset{\cdot}{CH}_2CH_3)SS-$.

Воронежский технологический
институт

Поступила в редакцию
15 I 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, Сб. Труды проблемных лабораторий ВУЗов по химии, физике и технологии полимеров, Изд-во МГУ, 1965.
2. В. С. Глуховской, И. И. Юкельсон, Ю. П. Черепанов, Лакокрасочные материалы и их применение, 1967, № 2, 1.
3. Б. А. Догадкин, Е. Н. Гурьянова, А. А. Донцов, П. Фарка, Е. Д. Славинская, Докл. АН СССР, 181, 349, 1968.
4. Е. Ф. Козырева, Высокомолек. соед., 8, 1240, 1966.
5. В. С. Глуховской, Э. С. Костин, Высокомолек. соед., Б11, 25, 1969.
6. И. И. Юкельсон, В. С. Глуховской, Л. В. Федотова, Высокомолек. соед., Б10, 116, 1968.
7. Л. К. Слюсарский, Н. Н. Павлов, Б. А. Догадкин. Коллоидн. ж., 27, 441, 1968.
8. J. C. W. Chien, C. R. Boss, J. Polymer Sci., 5, A-1, 3091, 1967.
9. J. J. Windle, A. K. Wiersma, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1531, 1964.
10. З. Н. Тарасова, М. С. Фогельсон, В. Т. Козлов, А. И. Кацлинский, М. Я. Капунов, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., 4, 1204, 1962.

УДК 539.2:678.742

ДВА БОЛЬШИХ ПЕРИОДА В НЕОРИЕНТИРОВАННОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ

К. И. Алексеев, В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин

В структуре большинства ориентированных кристаллических полимеров обнаруживаются большие периоды размерами в несколько сот ангстрем. Рентгенографически большие периоды проявляются в виде штриха, расположенного на меридиане малоугловой текстур-рентгенограммы ориентированного образца полимера. Причиной появления большого периода является колебание плотности вдоль оси текстуры образца. Эти колебания возникают за счет чередования более плотных кристаллических и менее плотных аморфных участков вдоль полимерной фибриллы.

Гораздо более сложное положение существует в случае неориентированных полимеров. Поскольку структура в этом случае изотропна, то рентгенографически большие периоды обычно проявляются в виде одного или двух колец на малоугловой рентгенограмме. Если пользоваться законом Бульфа — Брэгга, то эти два кольца соответствуют двум большим периодам, которые обычно обозначают L_1 и L_2 [1]. L_1 — период, соответствующий внутреннему, ближайшему к центру рентгенограммы, а L_2 определяется по внешнему кольцу. Обычно внутреннее кольцо, соответствующее L_1 , значительно интенсивнее внешнего кольца, так что очень часто на малоугловой рентгенограмме имеется только одно кольцо.

Если бы эти два кольца соответствовали двум порядкам отражения от одной периодичности в структуре, то тогда между L_1 и L_2 существовало бы простое соотношение $L_1 / L_2 = 2$. Было, однако, обнаружено, что это отношение может быть больше двух и даже приближаться к трем [1].

Величины L_1 и L_2 сравнивали с толщиной ламелей-слоев, которую определяли электронно-микроскопически по репликам со скола или с поверхности различных образцов [2]. Оказалось, что в обоих случаях с толщиной ламелей хорошо коррелирует величина L_2 . В обзорной статье Гейл [3]