

лизированных в поликристаллических или аморфных матрицах, вследствие сильной анизотропии сверхтонкого взаимодействия* имеют широкие «крылья», проявляющиеся при записи первой производной сигнала ЭПР в виде пиков, отстоящих на 200 э от центра спектра (эксперименты проводили с порошками облученных γ -лучами низкомолекулярных модельных соединений). Авторы работы [6] наблюдали спектр, подобный изображенному на рисунке, а после облучения УФ-светом образца из ПТФЭ, содержащего перекисные радикалы. Существенно, что им удалось зарегистрировать обратимые изменения спектра в интервале температур 77—420°К. При 420°К спектр состоял из трех триплетов с расщеплениями соответственно в 79 и 17 э, что, несомненно, отражает изотропное СТВ с двумя α - и двумя β -атомами фтора. При температурах вблизи комнатной так же, как и в наших опытах, спектр состоял из трех линий с $\Delta H = 17$ э (измерения при температурах выше комнатной мы не смогли произвести из-за сравнительно небольшой интенсивности сигнала). Авторы [6] связывали наблюдавшиеся ими спектры ЭПР с радикалами $-\text{CF}_2-$ — CF_2 .

Таким образом, можно заключить, что зарегистрированные нами спектры ЭПР принадлежат свободным макрорадикалам вида $-\text{CF}_2-\text{CF}_2$, образующимся вследствие разрыва химических связей в основных цепях макромолекул.

Авторы глубоко благодарны С. Н. Журкову за интерес и внимание к работе и В. В. Раеру за помощь в проведении экспериментов.

Выводы

Показано, что спектр ЭПР, зарегистрированный при низкотемпературном разрушении политетрафторэтилена в бескислородных условиях, принадлежит концевым свободным макрорадикалам $-\text{CF}_2-\text{CF}_2$.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию
16 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Е. Бреслер, С. Н. Журков, Е. М. Саминский, Э. Н. Казбеков, Э. Е. Томашевский, Ж. техн. физики, 29, 358, 1959.
2. Я. С. Лебедев, Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский, Оптика и спектроскопия, 8, 811, 1960.
3. Я. С. Лебедев, Кинетика и катализ, 3, 615, 1962.
4. M. Iwasaki, J. Chem. Phys., 45, 990, 1966.
5. M. Iwasaki, K. Toriguma, B. Eda, J. Chem. Phys., 42, 63, 1965.
6. Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, Химия высоких энергий 1, 242, 1967.
7. R. J. Cook, J. R. Rowlands, D. H. Whiffen, Molek. Phys., 7, 31, 1963.
8. П. В. Счастнев, Г. М. Жидомиров, Ж. структ. химии 8, 154, 1967.

УДК 541.64:678.745

ПОЛИМЕРАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НИТРИЛЬНЫХ ГРУПП ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА В ТИОАМИДНЫЕ

С. З. Шалаби, Г. А. Габриелян, А. А. Конкин

Модификация свойств поликарбонитрила (ПАН) в настоящее время привлекает все большее внимание исследователей.

Целью работы является исследование превращения нитрильных групп ПАН в тиоамидные при взаимодействии с сульфидратом аммония

* Анизотропное взаимодействие с атомами F_α обусловлено в основном делокализацией неспаренного электрона на p-орбитуле фтора ($\rho_{\pi}^F \approx 0,10-0,15$) [7, 8].

NH_4SH . Преимущество применения вместо H_2S NH_4SH заключается в сравнительно высокой скорости превращения нитрильных групп ПАН в тиоамидные при достаточно низких температурах и получении продуктов с высокой степенью превращения функциональных групп, а также в том, что присоединение NH_4SH в отличие от H_2S не сопровождается побочными процессами, способствующими протеканию вторичных реакций.

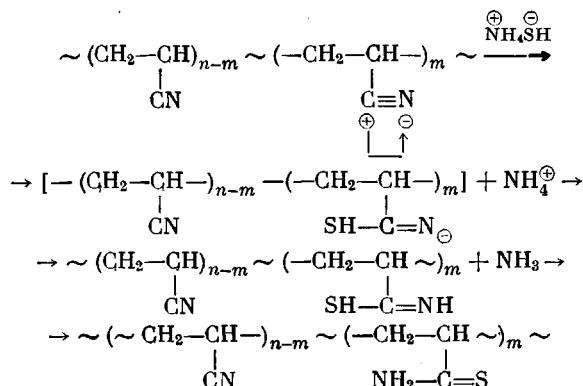
Экспериментальная часть

Реакцию тиоамидирования проводили в течение различного времени при температуре 0–5°. После окончания реакции тиоамидирования модифицированный полимер осаждали в воду, промывали дистиллированной водой и сушили при 40° в вакууме. Для характеристики состава модифицированного полимера определяли содержание серы по методике [4] и азота по Кельдяло.

В качестве исходного продукта применяли ПАН с молекулярным весом, равным 71 000.

Результаты и их обсуждение

Реакция ПАН с NH_4SH и образование тиоамидных групп протекает по следующей схеме



Было исследовано влияние концентрации NH_4SH и продолжительности реакции на степень превращения нитрильных групп в тиоамидные. В табл. 1 приведены данные, характеризующие зависимость степени превращения

Таблица 1

Зависимость степени превращения нитрильных групп ПАН
в тиоамидные от концентрации NH_4SH

Образец, №	Конц. NH_4SH , г/моль/г- ПАН	Содержание в продуктах реак- ции, %		Степень превраще- ния нитрильных групп в тиоамидные, расчитанная по содержанию, мол. %		Теоретиче- ская степень пре- вращения нитрильных групп *
		S	N	S	N	
ПАН	--	--	26,2	--	--	--
1	0,105	3,725	25,57	6,4	5,2	10,5
2	0,315	7,235	24,30	12,9	13,6	31,5
3	0,525	11,915	22,67	22,6	25,7	52,5
4	0,735	12,20	22,67	23,2	25,7	73,5
5	0,945	13,065	22,3	25,2	28,7	94,5
6	1,155	14,035	22,22	27,2	29,4	100,0

* Рассчитано по количеству введенного в реакцию NH_4SH .
Примечание. Условия реакции: концентрация ПАН 0,943 моль/л; температура 0–5°; продолжительность реакции 1 час.

нитрильных групп от концентрации NH_4SH . Как и следовало ожидать, повышение концентрации NH_4SH в реакционной смеси приводит к увеличению степени превращения нитрильных групп. Для малых концентраций NH_4SH (до 0,5 моль/моль ПАН) значение степени превращения увеличивается пропорционально содержанию NH_4SH в реакционной смеси и, как оказалось, повышение концентрации NH_4SH выше определенного предела не приводит к значительному увеличению степени превращения. Заметного увеличения степени превращения не наблюдалось даже при соотношении $\text{NH}_4\text{SH} : \text{ПАН} = 2 : 1$ моль. В этом случае степень превращения составляла 27,2 мол. %.

Как известно, обработка ПАН сероводородом при повышенной температуре ($50-70^\circ$) сопровождается побочными реакциями [3]. Результаты, приведенные в табл. 1, показывают, что степень превращения нитрильных групп, рассчитанная по содержанию азота и серы, практически совпадает. Это свидетельствует о том, что в принятых условиях побочные реакции не имеют места.

При исследовании влияния продолжительности реакции на степень превращения нитрильных групп ПАН было установлено, что превращение нитрильных групп в тиоамидные при взаимодействии ПАН с NH_4SH интенсивно протекает в течение 1 часа, а затем замедляется и достигает максимального значения уже через полтора часа (рис. 1). При дальнейшем увеличении продолжительности реакции независимо от мольных соотношений ПАН и NH_4SH (до 1 : 1) степень превращения нитрильных групп не изменяется. Однако несколько больше времени (2,5 часа) требуется для достижения максимальной степени превращения в том случае, если в реакционной смеси имеется избыток NH_4SH (1,19 моль/моль ПАН). Видимо, в модифицированном ПАН с более высокой степенью превращения доступ NH_4SH к нитрильным группам затруднен, что приводит к замедлению скорости реакции.

При рассмотрении данных табл. 1 и рис. 1 оказалось, что реакция тиоамидирования прекращается как только 50% NH_4SH прореагирует, и при этом достигается максимальная степень превращения. Количество образовавшихся тиоамидных групп в пределах ошибки опыта четко коррелирует (особенно при концентрациях NH_4SH от 0,1 до 0,5 моль/моль ПАН) с величиной, составляющей 50% от ее теоретического значения. Этот факт подтверждает приведенный выше механизм реакции. Как видно из схемы, при взаимодействии нитрильных групп с NH_4SH выделяется аммиак. Возможно, что выделившийся аммиак затем реагирует со второй молекулой NH_4SH с образованием сульфида аммония



Очевидно, что в этих условиях сульфид аммония не взаимодействует с ПАН. Следовательно, только 50% молекул NH_4SH участвует в реакции

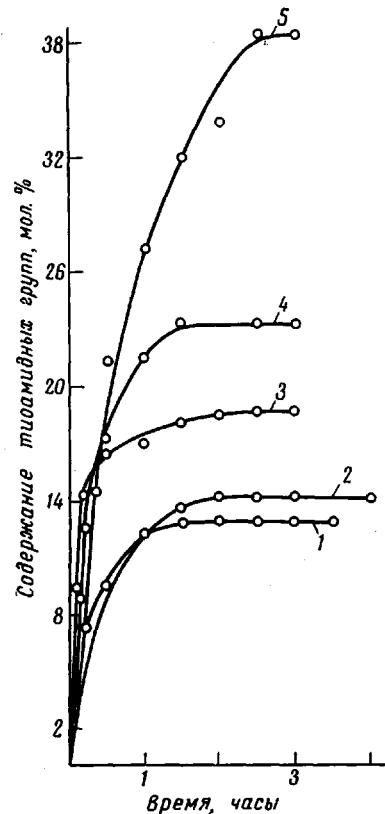


Рис. 1. Влияние продолжительности реакции на степень превращения нитрильных групп ПАН в тиоамидные

Концентрация NH_4SH : 1 — 0,208; 2 — 0,283; 3 — 0,417; 4 — 0,830; 5 — 1,190 моль/моль ПАН

образования тиоамидных групп. При более высоких концентрациях подобная корреляция не наблюдается. В этих случаях, по-видимому, проявляется другой эффект — влияние образовавшихся тиоамидных групп. Наличие большого числа тиоамидных групп при такой низкой температуре затрудняет дальнейшее тиоамидирование нитрильных групп.

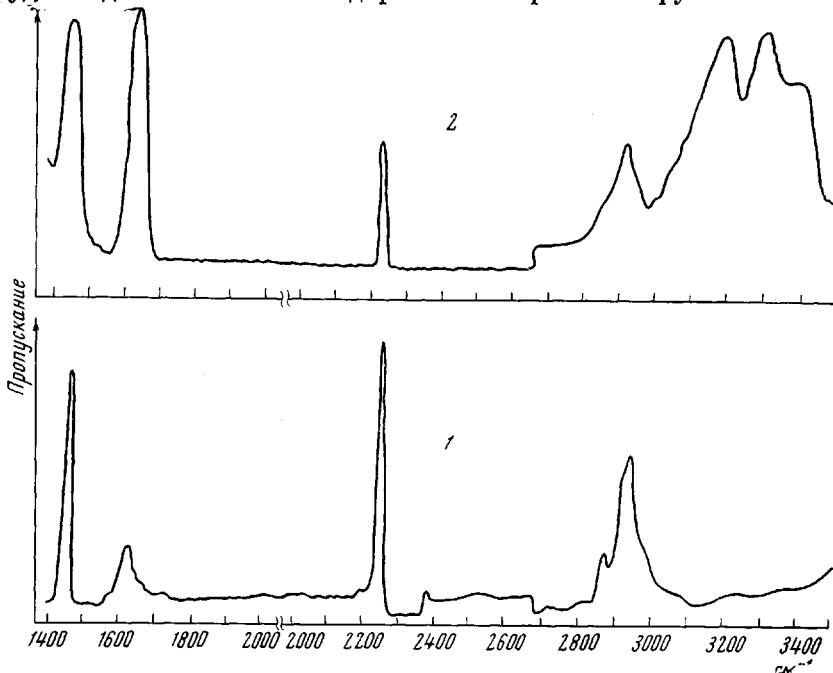


Рис. 2. ИК-спектры:
1 — ПАН; 2 — модифицированный ПАН, содержащий тиоамидные группы

Препараты модифицированного ПАН, содержащего тиоамидные группы, были исследованы дополнительно методом ИК-спектроскопии. На рис. 2 приведены спектры исходного ПАН и ПАН, содержащего тиоамидные группы. В спектре модифицированных препаратов, по сравнению со спектром ПАН, наблюдается проявление новых полос поглощения в обла-

Таблица 2

Зависимость удельной и характеристической вязкости растворов модифицированного ПАН от степени превращения нитрильных групп в тиоамидные

Наименование образца	Степень превращения, рассчитанная по сере, мол. %	Удельная вязкость в диметилформамиде		[η], дл./г	
		раствор			
		0,25%-ный	0,5%-ный		
ПАН	—	0,6375	1,500	2,40	
Модифицированный ПАН	6,4	0,7000	1,585	2,45	
	13,0	0,6875	1,545	2,30	
	23,4	0,7883	1,615	2,45	
	30,7	0,6875	1,525	2,50	

сти 1620 и 3200 cm^{-1} , что доказывает наличие тиоамидных групп. Интенсивность полосы 2240 cm^{-1} , соответствующей колебаниям связи $\text{C} \equiv \text{N}$ в синтезированном препарате убывает, что подтверждает данные химического анализа о том, что нитрильные группы превращаются в тиоамидные.

Введение в макромолекулу ПАН тиоамидных групп приводит к существенному изменению физико-химических свойств полимеров.

При исследовании свойств растворов модифицированного ПАН было установлено, что значение удельной вязкости 0,5 %-ного раствора в ДМФ, а также характеристическая вязкость почти не зависят от степени превращения нитрильных групп и мало отличаются от соответствующих величин для ПАН. На основании этого можно предположить, что процесс превращения нитрильных групп в тиоамидные не сопровождается деструкцией полимера.

Термомеханические исследования модифицированных образцов показывают, что с увеличением степени превращения теплоты растворения полимеров резко возрастают. Так, при степени превращения 7,7 и 24,4 мол. % теплоты растворения составляют соответственно 18,6 и 36,2 кал/г (при 30°) по сравнению с ПАН = 8 кал/г.

Модифицированный ПАН, содержащий тиоамидные группы, обладает большей теплотой растворения в диметилформамиде, чем исходный ПАН.

Модифицированные полимеры способны образовывать концентрированные растворы, из которых можно формировать волокна и пленки.

Выводы

1. Методом полимераналогичных превращений получен модифицированный поликарилонитрил, содержащий тиоамидные группы.

2. Исследовано влияние условий проведения реакции (концентрации сульфидата аммония и продолжительности реакции) на степень превращения нитрильных групп в тиоамидные.

3. Введение тиоамидных групп в макромолекулу ПАН приводит к резкому увеличению теплот растворения в диметилформамиде.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
23 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Габриелян, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 6, 769, 1964.
2. Г. А. Габриелян, Диссертация, 1964.
3. Г. А. Габриелян, Г. И. Станченко, З. А. Роговин, Химич. волокна, 1965, № 6, 13.
4. К. Ф. Новикова, Н. И. Басаргин, М. Ф. Цыганов, Ж. аналит. химии, 16, 348, 1961.

УДК 541.64:678.742

ПРИВИВКА ПОЛИЭТИЛЕНА НА ПОЛИФЕНИЛГИДРОСИЛДИМЕТИЛЕН

*Н. С. Наметкин, К. И. Кобрakov, О. В. Кузьмин,
Г. В. Сорокин*

В предыдущих работах [1—3] сообщалось, что присутствие гидридисилианов в системе $TiCl_4 + AlR_3$ при полимеризации этилена приводит как к активированию каталитической системы, так и к модификации полиэтилена в процессе полимеризации — внедрению кремния в полиэтиленовую цепь в результате гидридалкильного обмена гидридисилианов и алкилтитанового соединения.

Закономерности полимеризации этилена на циглеровской системе (четыреххлористый титан — триизобутилалюминий) в присутствии гид-