

Выходы

1. Впервые показана возможность получения полимеров алкиленсульфидов под действием ацетилацетонатов переходных металлов на примере полимеризации пропиленсульфида.

2. Установлено, что серусодержащие циклы более активны при полимеризации под действием ацетилацетонатов переходных металлов в данных конкретных условиях, чем аналогичные кислородсодержащие циклы.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
19 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Otsu, N. Minamii, J. Nishikawa, J. Macromolec. Sci., A2, 905, 1968.
2. Y. Nishikawa, T. Otsu, Makromolek. Chem., 128, 276, 1969.
3. T. Otsu, J. Nishikawa, S. Watanuma, Makromolek. Chem., 115, 278, 1968.
4. W. C. Fernelius, L. E. Blanch, Inorganic syntheses, 5, 130, 1957; R. G. Charles, там же 7, 183, 1963; M. M. Jones, J. Amer. Chem. Soc., 81, 3188, 1959.
5. В. Е. Эскин, А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., 8, 141, 1966.
6. P. S. Nevin, E. M. Pearce, J. Polymer Sci., B3, 487, 1965.
7. H. Ito, Sh. Sakai, I. Ishii, J. Chem. Soc. Japan, 71, 288, 1968.

УДК 678.762:542.943

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ТРАНС-1,4-ПОЛИБУТАДИЕНА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, В. Я. Богомольный

Процессы окисления полидиенов и, в частности полибутадиена, довольно широко изучены [1]. Однако большинство имеющихся данных относятся к окислению натурального каучука, полизопренов и *цикло*-1,4-полибутадиена [2—4]. Нами проведено спектроскопическое изучение процесса старения *транс*-1,4-полибутадиена.

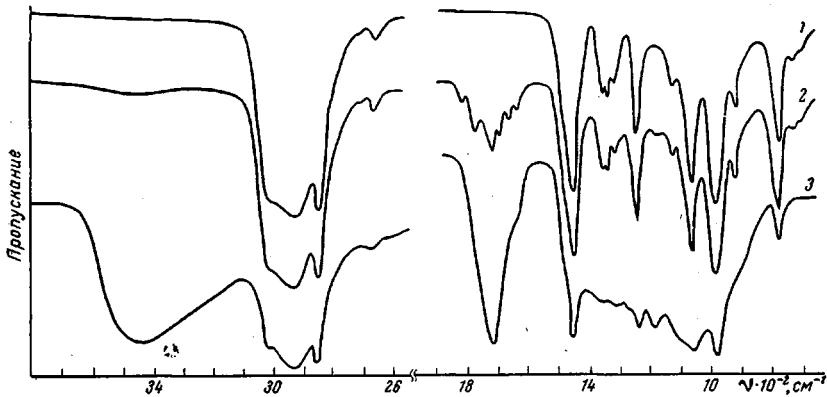
Известно [5—8], что этот регулярный полимер может существовать в двух кристаллических модификациях, определены их температуры плавления, степень кристалличности, кинетика плавления; изучена ориентация кристаллитов и поворотно-изомерный механизм кристаллизации. При исследовании колебательных спектров *транс*-1,4-полибутадиена были обнаружены «аморфные» и «кристаллические» полосы поглощения, а также полосы, которые можно отнести к соответствующим поворотным изомерам. Так, полосы 1340, 1235, 1051, 772, 445 см^{-1} характеризуют кристаллическую часть полимера, а полосы 1350 и 1308 см^{-1} аморфную.

Представляло интерес изучить механизм окисления полимера и влияние этого процесса на аморфную и кристаллическую часть полимера. С этой целью нами был исследован *транс*-1,4-полибутадиен, полученный полимеризацией бутадиена под влиянием комплекса $\text{AlCl}_3 - \text{VCl}_4$ в присутствии электронодонора (тиофен) [9]; молекулярный вес $2,5 \cdot 10^6$. Изучали свежеприготовленные пленки, отлитые из раствора в CCl_4 , толщиной $\sim 50 \text{ мк}$, а также пленки, хранившиеся на воздухе при комнатной температуре. Степень кристалличности образцов количественно определяли рентгенографическим методом [6], а также оценивали по отношению оптических плотностей полос поглощения 1235 и 1308 см^{-1} , которые чувствительны к изменению кристалличности.

На рисунке приведены ИК-спектры исходного образца и того же образца после месячного хранения при комнатной температуре. В соответствии с известными данными в области 1600—1800 см^{-1} появляется ряд полос

поглощения — 1820, 1775, 1720, 1690, 1670, 1640 см^{-1} , которые относятся к валентным колебаниям C=O-групп в различных классах карбонилсодержащих соединений и C=C-связи, сопряженной с C=O [10]. Дальнейшее старение образца при комнатной температуре приводит к сильному увеличению интенсивности полосы 1720 см^{-1} , характерной для C=O-групп; одновременно в спектре наблюдается широкая интенсивная полоса 3450 см^{-1} , связанная с накоплением гидроксильных групп, участвующих в формировании водородной связи. Слабая полоса 1190 см^{-1} в спектре окисленных образцов может быть отнесена к колебаниям $\nu(\text{C}-\text{O})$.

Для выяснения вопроса о том, в какой области (кристаллической или аморфной) происходит развитие радикальных цепных реакций окисления



ИК-спектры транс-1,4-полибутадиена

Пленки: исходная (1), после хранения на воздухе при комнатной температуре в течение 1 месяца (2) и 1 года (3)

полимера, определяли степень кристалличности исходных и окисленных образцов. Рентгенографические и спектроскопические определения показали, что степень кристалличности образцов составляла ~55% и не менялась при окислении. Полученные данные позволяют считать, что при окислении кристаллического транс-1,4-полибутадиена окислительные процессы протекают в аморфных областях, не затрагивая кристаллическую часть. Нагревание образца в течение нескольких часов выше температуры плавления ($\simeq 120^\circ$) приводит к более быстрому и глубокому окислению полимера (в области 1600—1800 см^{-1} наблюдалось сильное поглощение, подобное спектру 3 рисунка), и в этом случае степень кристалличности в охлажденном образце заметно падает. Так, степень кристалличности образца, прогретого 2 часа при 140° , составляла 32%. Можно предполагать, что при окислении в расплаве, когда полимер существует в аморфном состоянии, карбонильные группы беспорядочно распределяются по цепям и это препятствует последующей кристаллизации полимера при охлаждении. Образование водородных связей карбоксильных групп также должно уменьшать степень кристалличности образцов, окисленных в расплаве.

Выводы

Методом ИК-спектроскопии исследована стабильность транс-1,4-полибутадиена. Установлено, что хранение полимера при комнатной температуре приводит к его окислению; наблюдающееся окисление в основном затрагивает аморфную часть полимера.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
19 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Химические реакции полимеров, под ред. Е. Феттеса, т. 2, изд-во «Мир», 1967.
2. G. Kranz, K. W. Rollmann, J. Appl. Polymer Sci., 8, 2588, 1964.
3. W. Hawkins, Lincoln. Polymer Engng. and Sci., 5, 196, 1965.
4. J. Dvorac, B. Matyska, J. Vodehnal, I. Kössler, Collection, 32, 1561, 1967.
5. G. Natta, L. Rovelli, P. Corradini, D. Mogheri, Chimica e Industria, 40, 362, 1958.
6. В. Н. Никитин, Л. А. Волкова, Н. В. Михайлова, Ю. Г. Баклагина, Высокомолек. соед., 1, 1094, 1959.
7. В. Н. Никитин, Н. В. Михайлова, Высокомолек. соед., A9, 784, 1967.
8. Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, Высокомолек. соед., A11, 2432, 1969.
9. В. Я. Богомольный, Диссертация, 1969.
10. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.

УДК 678.13:678.763:539.199

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ НЕВОЗМУЩЕННЫХ РАЗМЕРОВ МОЛЕКУЛ СТАТИСТИЧЕСКОГО СОПОЛИМЕРА ХЛОРОПРЕНА С ДИХЛОРБУТАДИЕНОМ В РАСТВОРАХ

A. B. Геворкян

На основании данных, полученных в работе [1], было установлено, что характер температурной зависимости размеров макромолекул статистического сополимера хлоропрена с дихлорбутадиеном существенно отличается от картины, наблюдавшейся ранее для молекул соответствующих гомополимеров в растворе [2, 3]. Это обстоятельство, по-видимому, объясняется проявлением дополнительных взаимодействий ближнего порядка в цепях сополимеров. Получение непосредственных данных о невозмущенных размерах макромолекул позволило бы выявить характер температурной зависимости близкодействия, а также возможность специфического влияния θ -растворителей на конформацию молекул статистических сополимеров в растворах. С этой целью и проделана настоящая работа, где приводятся результаты исследования температурной зависимости характеристической вязкости фракций указанного сополимера в различных идеальных (смешанных) растворителях.

Результаты и их обсуждение

Исследуемый образец представлял собой сополимер хлоропрена с дихлорбутадиеном, полученный методом эмульсионной полимеризации при 20° со статистическим распределением звеньев в цепи ($X_A = 0,6$) [4]. Инициатором служил персульфат калия, регулятором длины цепи — третичный додецилмеркаптан. Сополимер ($M_w = 4,55 \cdot 10^5$), очищенный после многократной экстракции парами ацетона и перекристаллизации из раствора в бензоле метанолом, был расфракционирован на 11 фракций из 1%-ного раствора в бензоле метанолом при 20°. Часть выделенных фракций использована в настоящем исследовании.

Молекулярные веса фракций определяли из измерений характеристической вязкости растворов в тетрахлорметане, используя полученные нами соотношения для данной системы полимер — растворитель [5]

$$[\eta] = 0,6 \cdot 10^{-4} M_w^{0,77} \quad (1)$$

Характеристическую вязкость растворов определяли с помощью модифицированного вискозиметра типа Уббелоде со временем истечения для тетрахлорметана $t \sim 100$ сек.

Очистку и приготовление растворов для измерения проводили согласно описанному ранее методу [6].

Исследование температурной зависимости характеристической вязкости растворов фракций проводили в четырех θ -растворителях в температурном интервале 6,8—59,2° (табл. 1).