

ких скоростей диффузии мономера в пленку основной вклад в измеряемый привес вносит сополимер, образующийся в массе пленки. Процесс реакции прививки в начальной стадии протекает с постоянной скоростью и описывается уравнением $w = kI^{0.5} [M]$. В дальнейшем образующийся в матрице гомополимер препятствует проникновению мономера в объем пленки, в результате чего скорость процесса прививки аценафтилена с полиэтиленом резко понижается.

Выводы

1. Исследованы основные кинетические закономерности процесса прививки аценафтилена к полиэтилену и на основании полученных экспериментальных данных сделан вывод о радикальном механизме процесса прививки.

2. Установлено, что в диапазоне доз 1—6 Мрад процесс прививки аценафтилена к полиэтилену протекает в кинетической области; с дальнейшим ростом дозы облучения процесс ограничивается диффузией мономера в подложку. Существенную роль в замедлении процесса прививки играет образование гомополимера аценафтилена.

3. Показано, что периодическая отмывка пленки в процессе радиационной прививки аценафтилена к полиэтилену увеличивает выход привитого сополимера.

Научно-исследовательский институт
пластиических масс

Поступила в редакцию
25 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Тихомирова, З. Г. Загорская, В. И. Серенков, Г. З. Недова и др., Конференция «XX лет производства и применения изотопов и источников ядерных излучений в народном хозяйстве СССР», Атомиздат, 1968.
2. В. С. Иванов, Радиационная полимеризация, изд-во «Химия», 1967.
3. A. Chapiro, Nucleonics, 19, 65, 1961.

УДК 541.64

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРНИЛА С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

*П. А. Виноградов, Л. П. Касторский, К. Е. Гавшинова,
Н. Г. Арсен'ева*

Известно применение тетрахлор-*p*-бензохинона (хлорнила) в качестве вулканизующего агента бессерной вулканизации непредельных каучуков [1—4]. Найдено, что в условиях вулканизации непредельные полимеры дегидрируются под влиянием хлорнила. Количественное дегидрирование различных насыщенных и ненасыщенных полимеров в растворе в ароматических растворителях избытком хлорнила приводит к образованию полиацетилена и его производных [5].

В настоящем сообщении приведены результаты исследования состава продуктов взаимодействия хлорнила с непредельными полимерами. В процессе вулканизации резиновых смесей хлорнилом образуются тетрахлоргидрохинон и хлористый водород. Последний в присутствии окиси цинка превращается в хлористый цинк. Аналитические определения вы-

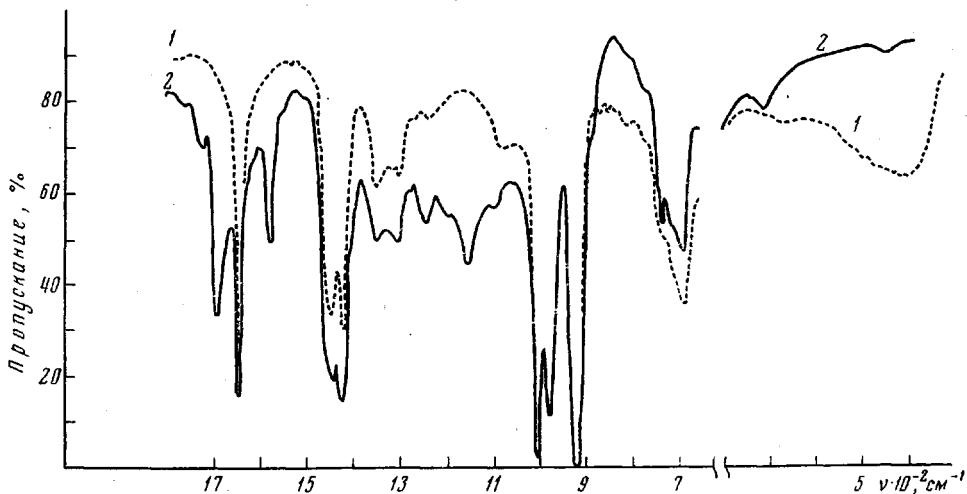
Состав продуктов, образующихся при вулканизации непредельных каучуков хлоранилом

Полимер	Окись цинка (вес. ч. на 100 вес. ч. полимера)	Выход тетра- хлоргидрохи- нона (% от исходного хлоранила)	Содержание в полимере, %		Число попер- ечных связей $N_c \cdot 10^{-10}$, связей/см ²
			хлора	хлорид- иона	
1,4- <i>цис</i> -Полибутадиен	0	86,8	1,23	0,10	0,3
	5	58,9	1,96	0,40	1,4
Натрийбутадиеновый каучук	0	60,2	1,86	0,11	1,0
	5	58,4	2,24	0,70	1,75
Бутадиеннитрильный сополи- мер (СКН-26)	0	60,4	1,96	0,21	1,8
	5	51,4	2,60	1,20	7,0

явили наличие связанного хлора в вулканизатах (таблица). В присутствии окиси цинка наблюдается увеличение числа поперечных связей в вулканизатах и содержания в них связанного хлора и хлорид-иона.

ИК-спектр продукта вулканизации после экстракции имеет четкие интенсивные полосы поглощения, появившиеся после вулканизации, наряду с полосами, относящимися к непрореагировавшему каучуку. Как видно из рисунка, полосы при 912, 966, 999, 1080, 1240, 1420, 1440 и 1644 cm^{-1} в продукте вулканизации относятся к исходному каучуку. В то же время в ИК-спектре появляются полосы 1725, 1691, 1572, 1190, 1150, 884 (плечо), 710 (плечо) и 600 cm^{-1} .

Вновь появившиеся в продукте вулканизации полосы 1725, 1691, 1572 и 1150 cm^{-1} , а также ряд более слабых полос присутствуют в спектрах

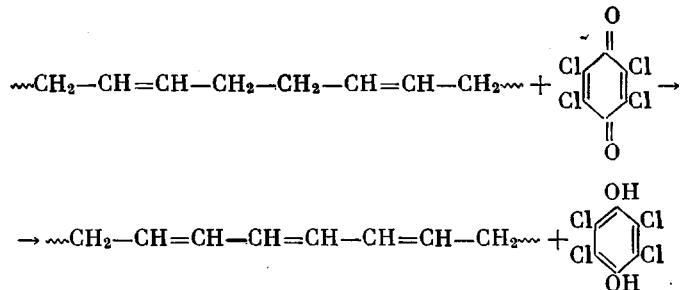


ИК-спектр натрийбутадиенового каучука (1) и продукта вулканизации его хлоранилом после экстракции (2)

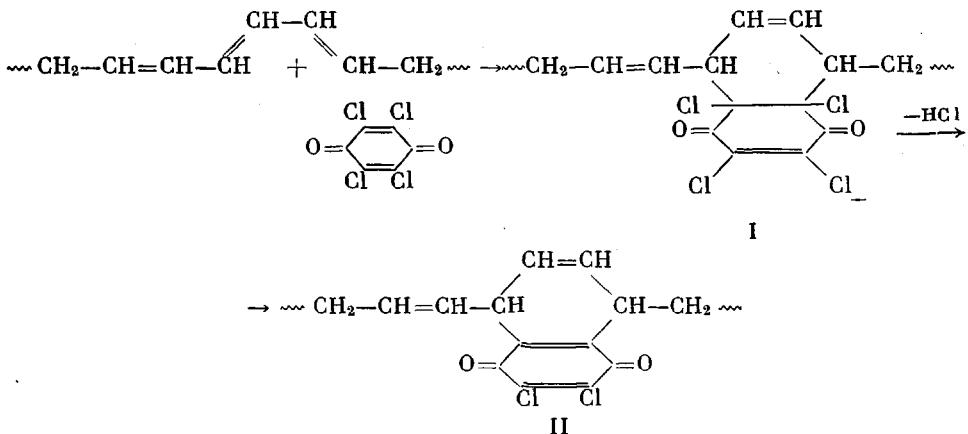
некоторых хлорпроизводных нафтохинона. Так, синтезированные нами 2,3-дихлор-1,4-нафтохинон и 2,3,4a,8a-тетрахлор-4a,5,8,8a-тетрагидро-1,4-нафтохинон имеют полосы 1690, 1574, 1143, 884, 710 cm^{-1} и 1725, 1574, 1200, 1143, 890, 713 cm^{-1} соответственно. Полосы 1574 и 1690 cm^{-1} относятся к группам C=C и C=O в нафтохинонах; 1143 cm^{-1} к колебаниям нафтохиноидного кольца, а полосы 710—713 cm^{-1} — к колебаниям связи C—Cl. Отсутствие в спектрах продуктов вулканизации группы полос 1603, 1277, 823 и 795 cm^{-1} указывает на отсутствие ароматизированной

структуры, аналогичной ароматическому кольцу в 2,3-дихлор-1,4-нафтохиноне или, по крайней мере, на очень малое ее содержание.

Полученные данные дают основание полагать, что при взаимодействии хлоранила с непредельными полимерами в условиях вулканизации протекают следующие реакции. Во-первых, происходит дегидрирование полимерных молекул с образованием сопряженных диеновых или триеновых звеньев и тетрахлоргидрохиона [5]



Во-вторых, хлоранил присоединяется к сопряженным диеновым звеньям полимерных молекул по реакции Дильса — Альдера



Хлористый водород образуется по реакции отщепления «ангулярных» атомов хлора аддукта (I) и атомов водорода метиленовых групп полимерных молекул с образованием в последних сопряженных диеновых звеньев. В случае полного отщепления ангулярных атомов хлора под влиянием окислов металлов конечный аддукт (II), полученный при взаимодействии хлоранила с полимерными молекулами, может иметь хиноидное строение.

Реакция структурирования полимерных молекул, вероятно, протекает по механизму межмолекулярного диенового синтеза [6] и по катионному механизму под влиянием комплексов хлористого цинка [7].

Экспериментальная часть

Применили свежеполученные непредельные полимеры и сополимеры, не содержащие антиоксиданта. Резиновые смеси состава (вес. ч. на 100 вес. ч. каучука): каучук — 100; окись цинка — 0 и 5; хлоранил — 10; смеси изготавливали смешением на лабораторных вальцах и нагревали в вулканизационном прессе при 134° в течение 15 мин. Число поперечных связей определяли в вулканизатах, содержащих неозон Д.

Продукты вулканизации в размельченном виде экстрагировали горячим ацетоном в течение 24 час. Содержание хлора в вулканизатах после экстрагирования определяли по методу Берцеллиуса [8]. Тетрахлоргидрохинон определяли из ацетонового экстракта иодометрически [9], а хлорид-ион — по Фольгарду.

Авторы выражают глубокую благодарность Б. А. Долгоплоску за ценные советы и участие в обсуждении результатов.

Выводы

1. Исследована структура вулканизатов и определен состав продуктов взаимодействия хлоранила с непредельными полимерами.
2. Показано, что в условиях вулканизации реакция дегидрирования сопровождается присоединением хлоранила к полимерным молекулам по реакции Дильса — Альдера и протеканием других реакций.

Ярославский завод
синтетического каучука

Поступила в редакцию
26 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Fisher, Indian Rubber Walrd, 101, 38, 1940.
2. R. Arnold, C. Collins, J. Amer. Chem. Soc., 61, 1407, 1939.
3. E. Farmer, Rubber Chem. and Technol., 15, 774, 1942.
4. С. Г. Жаворонок, Химия и химич. технология, 2, 626, 1959.
5. Н. Н. Стефанская, И. Ф. Гавриленко, И. Н. Маркевич, В. Л. Шмонина, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Изв. АН СССР, серия химич. 1967, 2355.
6. Г. А. Раузваев, Л. С. Троицкая, В. Н. Мяков, Б. Б. Троицкий, Докл. АН СССР, 170, 1342, 1966.
7. A. Gille, Kautschuk und Gummi, 19, 188, 1966.
8. В. Н. Рейх, Б. А. Файнберг, Методы технического контроля качества синтетических каучуков и латексов, Госхимиздат, 1951, стр. 145.
9. И. М. Колтгоф, Р. Белчер, В. А. Стенгер, Дж. Матсугами, Объемный анализ, Госхимиздат, 1961, стр. 478.

УДК 541.64 : 543.544

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НАЧАЛА РАЗЛОЖЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ПОЛИФЕНИЛЕНА МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*B. B. Коршак, K. K. Мозгова, D. Г. Вальковский,
B. A. Хомутов*

В последние годы изучению поведения высоко- и низкомолекулярных соединений при высоких температурах посвящено большое число исследований. Проведенные в данной области работы преследовали различные цели: изучить механизм пиролиза отдельных соединений, продукты их термического распада, влияние различных условий реакции: температуры, давления, скорости пропускания веществ через нагретую аппаратуру, добавки катализаторов и др. Среди этих сообщений почти не встречаются исследования, сопоставляющие термостойкость высокомолекулярных соединений с низкомолекулярными, моделирующими элементарное звено полимера. Вместе с тем, представляло интерес проследить, существует ли такая зависимость и как она меняется с изменением отдельных параметров, например молекулярного веса соединения.

Использование для такого сопоставления только литературных данных, несмотря на их обширность, оказалось невозможным, так как условия, в которых велись эти исследования и методы оценки, сильно отличались друг от друга, поскольку цели данных исследований были различными.