

3. G. Natta, A. Tambelli, Makromolek. Chem., 81, 161, 1965.
 4. W. L. Carrick, J. Amer. Chem. Soc., 80, 6455, 1958.
 5. W. L. Carrick, A. G. Chagar, J. J. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 82, 5319, 1960.
 6. M. Lehr, Macromolecules, 1, 178, 1968.
 7. С. А. Альтшuler, Б. М. Козырев, Электронный парамагнитный резонанс, Физматгиз, 1961.
 8. С. П. Мискиджен, Успехи химии, 43, 296, 1964.
 9. S. I. Weissman, D. Baufill, J. Amer. Chem. Soc., 75, 2534, 1953.
-

УДК 539.107:541.64

ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ И РАЗВЕТВЛЕННОСТИ ЖИДКИХ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*P. A. Шляхтер, Т. П. Насонова, Н. П. Апухтина,
В. Н. Соколов*

Как известно, жидкие полисульфидные полимеры получают путем регулируемой деструкции по дисульфидным связям высокомолекулярных полимеров, синтезированных в процессе конденсации смеси алифатических ди- и тригалоидопроизводных с полисульфидом натрия. В качестве основных исходных соединений для синтеза жидких полисульфидов обычно применяют ди-(β-хлорэтил)формаль (формаль) и 1,2,3-трихлорпропан (ТХП), количество последнего меняется от 0,5 до 2 мол. % в зависимости от типа полимера [1—4]. Такие жидкие полисульфиды представляют собой разветвленные олигомеры с концевыми сульфидильными группами. Однако до последнего времени вопрос о функциональности как линейных, так и разветвленных полимеров практически еще не исследован.

Нами предпринята попытка с помощью меченых атомов, а также путем сравнения молекулярных весов определить конверсию ТХП в процессе синтеза полисульфидов, определить функциональность, оценить разветвленность полимеров, а также изучить распределение разветвленности по цепи полимера.

Исходные соединения. ТХП-С¹⁴ получали хлорированием хлористого аллила, синтезированного при реакции взаимодействия аллилового спирта С¹⁴ с соляной кислотой в присутствии хлористого цинка [5].

ТХП-С¹⁴ с удельной активностью 115 000 и 7000 *имп/сек·г* имел следующие константы: т. кип. 154—156°, n_D^{20} 1,4858, d_4^{20} 1,3940; ди(β-хлорэтил)формаль — т. кип. 94—95°/10 *м.м.*, n_D^{20} 1,4557, d_4^{20} 1,2327; полисульфид натрия — двумолярный водный раствор; бензол марки х. ч.— т. кип. 80°, n_D^{25} 1,4975, d_4^{25} 0,8730; гексан марки х. ч.— т. кип. 68°, n_D^{20} 1,3720, d_4^{20} 0,6580; изопентан — т. кип. 28°, n_D^{20} 1,3533, d_4^{20} 0,6190.

Синтез модельных образцов жидких полисульфидных полимеров осуществляли по обычной методике при поликонденсации формала или смеси формала с ТХП с полисульфидом натрия с последующим расщеплением высокомолекулярного полимера сульфидгидратом натрия в присутствии сульфита натрия [3].

Очистка полимеров. Для определения молекулярных весов полимеры подвергали очистке от возможных примесей центрифугированием бензольного раствора на ультрацентрифуге с 14 000 *г*. Полимер освобождали от бензола отгонкой последнего в вакууме и высушивали до постоянного веса. Некоторые образцы полимера осаждали изопентаном из бензольного раствора после центрифугирования и освобождали от растворителей отгонкой в вакууме.

Фракционирование полимеров осуществляли методом осадительной хроматографии без температурного градиента с применением в качестве растворителя бензола, а осадителя — гексана [6], а также методом экстракции из тонкой пленки в колонке, используя пару растворитель — осадитель: бензол — изопентан [7].

Высота хроматографических колонок 500 *м.м.*, диаметр 20 *м.м.* Насадкой служило молибденовое или кварцевое стекло с величиной частиц 0,1—0,3 *м.м.* Для фракционирования брали от 2 до 8 г полимера и отбирали 15—20 фракций полимеров. Растворители отгоняли в вакууме и фракции сушили до постоянного веса.

Содержание SH-групп в полимере и во фракциях определяли иодометрическим титрованием [8].

Среднечисленные молекулярные веса полимеров и их фракций определяли в бензole на эбулиометре типа Рей с пятнадцатиспайной термопарой [6] и измерением тепловых эффектов конденсации (ИТЭК) [9]. Константу эбулиометра определяли по антрацену, она равна $4,58 \cdot 10^5$. Константу прибора ИТЭК определяли на полиэтиленгликолях марки «Schuchardt» с молекулярным весом 1000, 1500, 6000 — $2,3 \cdot 10^{45}$.

Измерение радиоактивности в мономере, в полимерах и во фракциях проводили на газопроточном счетчике из слоя полного поглощения и на жидкостном сцинтилляционном счетчике [10].

Результаты и их обсуждение

Степень разветвленности жидких полисульфидных полимеров должна определяться количеством введенного в полимеризационную шихту ТХП и его конверсией в процессе синтеза. Для исследования конверсии ТХП нами была проведена поликонденсация 0,98 формалия и 0,02 мол. % ТХП- C^{14} с полисульфидом натрия, весовая концентрация ТХП в шихте при этом составляла 1,74%, а в полимере должна быть равной при 100% конверсии — 1,69%.

Измерение радиоактивности ТХП высокомолекулярного полимера показало, что ТХП практически полностью вступает в поликонденсацию, т. е. конверсия его составляет 100%. При расщеплении высокомолекулярного полисульфида количество пропановых звеньев в полимере не изменяется (табл. 1).

Таблица 1

Баланс радиоактивности при поликонденсации и получении жидкого полимера

Продукты	Удельная активность $\alpha_{уд.} \text{имп/сек}\cdot\text{г}$	Содержание пропановых звеньев в полимере	
		вычислено при 100% конверсии ТХП	найдено по радиоактивному углероду
ТХП- C^{14}	7000		
Высокомолекулярная дисперсия дисульфидного полимера	117	1,69	1,66
Жидкий полисульфидный полимер	117	1,69	1,66

Следовательно, степень разветвленности, а также и функциональность жидких полисульфидов определяется количеством ТХП, примененного в процессе поликонденсации.

Функциональность жидких полисульфидных полимеров определяли сравнением среднечисленного молекулярного веса полимера с его эквивалентным весом. В образцах полимеров, полученных с применением ТХП- C^{14} , функциональность рассчитывали по количеству пропановых звеньев в полимере.

Расчетную величину функциональности определяли по величине среднечисленного молекулярного веса и количеству ТХП, примененного при поликонденсации. На основании величин функциональности рассчитано среднее число узлов разветвлений в полимере b и плотность разветвленности ρ [11] (табл. 2).

Полученные данные показывают, что жидкие полисульфиды, синтезированные на основе только бифункционального мономера — формалия, являются бифункциональными соединениями. Введение в полимерную цепь звеньев пропана обеспечивает получение разветвленных молекул полимера, функциональность которых зависит от количества ТХП, введенного на стадии поликонденсации и молекулярного веса олигомера, а плотность разветвленности определяется только количеством ТХП и не зависит от молекулярного веса олигомера.

Плотность разветвленности будет определять густоту вулканизационной сетки полимера, а распределение разветвленности по цепи полимера — регулярность этой сетки и, следовательно, физико-механические свойства вулканизатов. Исследование распределения разветвленности по цепи полимеров было проведено на гомогенных фракциях трех образцов полимеров.

Среднее число разветвлений во фракциях двух образцов полимеров определяли сравнением среднечисленного молекулярного веса с эквивалентным весом, а в третьем образце — по удельной радиоактивности (табл. 3).

Линейная зависимость b от степени полимеризации показывает, что плотность разветвленности практически во всех фракциях постоянна, т. е. разветвленность статистически распределена по цепи полимера (рис. 1).

Следует, однако, отметить, что плотность разветвленности несколько возрастает в самых высокомолекулярных фракциях полимера ($\bar{M}_n \geq 20000$), но таких фракций полимера не более 5 вес. %.

Как известно, полисульфидные линейные полимеры характеризуются наиболее вероятным молекулярно-весовым распределением, которое до-

Таблица 2
Функциональность и среднее число узлов разветвлений в полисульфидных полимерах

Содержание SH-групп, вес. %	Эквивалентный вес	\bar{M}_n	Функциональность		b	Степень полимеризации	σ	Количество ТХП в синтезе, мол. %
			найденная	вычисленная				
5,0	665	1320	2,00	2,00	—	8	—	—
2,44	1320	2700	2,05	2,00	—	16	—	—
1,29	2550	5400	2,00	2,00	—	30	—	—
4,16	790	1620	2,05	2,05	0,05	10	0,005	0,5
6,20	533	1150	2,16	2,14	0,16	7	0,02	2,0
5,65	625	1360	2,18	2,16	0,18	8	0,02	2,0
3,47	920	2180 *	2,27	—	0,27	13	0,02	2,0 (C ¹⁴)
1,88	1750	4460	2,55	2,55	0,55	27	0,02	2,0
1,65	2000	5200	2,60	2,62	0,60	31	0,02	2,0
3,59	920	2470	2,38	2,36	0,38	13	0,029	3,0
4,31	765	1850	2,42	2,52	0,42	11	0,038	5,0

* Рассчитан на основании измерения радиоактивности.

Таблица 3
Радиоактивность фракций полимера и их функциональность

$a_{уд}$, имп/сек·г *	Эквивалентный вес	\bar{M}_n по концевым группам с учетом функциональности	Функциональность	Степень полимеризации	b во фракции
935	211	425	2,01	2,6	0,01
1230	450	923	2,03	5,6	0,03
1540	730	1530	2,11	9,3	0,11
1440	1000	2130	2,13	12,9	0,13
1700	1260	2880	2,29	17,3	0,29
1850	1570	3800	2,41	22,9	0,41
2200	1920	5090	2,66	30,7	0,66
2520	2280	6850	3,00	41,2	1,00
2930	2900	11300	3,94	68,2	1,94
3310	3600	24500	6,80	148,0	4,80
3720	4200	25000	6,00	150,0	4,00

* Статистическая ошибка измерения радиоактивности во всех случаях не превышала $\pm 5\%$.

стигается не только в процессе синтеза полимера, но и при нагреве смесей полимеров различного молекулярного веса и вязкости в результате реакций межцепного обмена [12, 13].

Для выяснения возможности протекания этой реакции по сопряженным дисульфидным связям, образованным при поликонденсации ТХII с полисульфидом натрия, нами были приготовлены искусственные смеси полимера, полученного с 2 мол. % ТХII-С¹⁴ и линейного полимера (табл. 4,

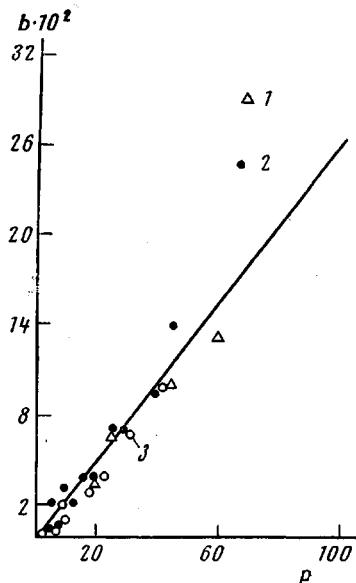


Рис. 1. Зависимость числа узлов разветвленности b от степени полимеризации P

$M_n = 2180$ (1), 1150 (2), 2180 (3); определен сравнением среднечисленного молекулярного веса с эквивалентным (1, 2) и измерением содержания пропановых звеньев по С¹⁴ (3)

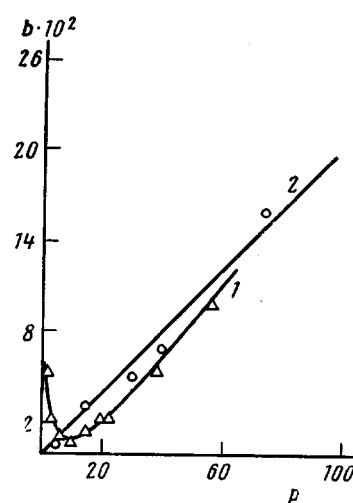


Рис. 2. Зависимость b от P для смеси полисульфидных полимеров:

1 — неравновесная смесь, 2 — смесь после достижения равновесия

образец 1 и 2). Фракционирование смеси полимеров сразу же после смешения (образец 3) и достижения равновесного значения вязкости при длительном прогреве при 80° (образец 4), и определение удельной радиоактивности во фракциях показало, что плотность разветвленности в смеси проходит через минимум и неравномерно распределена по цепи полимера (рис. 2). После достижения равновесия разветвленность статистически распределяется в полимере, т. е. все дисульфидные связи полимера

Таблица 4

Искусственные смеси линейного и разветвленного полисульфидных полимеров

Образец, №	Вязкость при 25°, пузы	Содержание SH-групп, вес. %	Условия смешения	Функциональность	Количество ТХII, мол. %
1	45,0	5,0	—	2,00	—
2	105,0	3,47	—	2,27	2 (С ¹⁴)
3	90,0	4,23	Смесь 1 и 2 (1 : 1), интенсивное перемешивание 1 час, 25°	2,13	1
4	79,0	4,23	Та же смесь прогрета 50 час. при 80°	2,13	1

принимают участие в реакциях межцепного обмена, независимо от строения радикала, стоящего у этой связи, но и в этом случае высокомолекулярные фракции полимера имеют несколько большую плотность разветвленности.

Выводы

1. Методом меченых атомов исследована конверсия 1,2,3-трихлорпропана (ТХП) в процессе поликонденсации его в смеси с формалем с полисульфидом натрия и показано, что конверсия трихлорпропана составляет практически 100%.

2. Изучена функциональность модельных образцов жидких полисульфидных полимеров и установлено, что она зависит от количества введенного при поликонденсации ТХП и от молекулярного веса полученного полимера.

3. Исследована плотность разветвленности жидких полисульфидных полимеров и ее распределение по цепи полимера. Установлено, что плотность разветвленности зависит только от количества введенного при синтезе полимера ТХП и статистически распределена по его цепи.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
30 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. E. M. Fettes, J. S. Jorgczak, Industr. and Engng Chem., 42, 2217, 1950.
2. J. S. Jorgczak, E. M. Fettes, Industr. and Engng Chem., 43, 336, 1951.
3. M. B. Vegenbaum, N. G. Gaylord, High Polymers, v. 13, p. 3, New York — London, 1962.
4. E. R. Bertozzi, Rubber Chem. and Technol., 44, 115, 1968.
5. А. К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, Изд-во иностр. лит., т. 2, 1950, стр. 109.
6. А. И. Шатенштейн, Ю. И. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов и др., Определение молекулярных весов полимеров, изд-во «Химия», 1964.
7. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Н. П. Апухтина, Высокомолек. соед., B10, 147, 1968.
8. Ф. Критч菲尔д, Анализ основных функциональных групп в органических соединениях, изд-во «Мир», 1965, стр. 197.
9. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A9, 2754, 1967.
10. Ф. Б. Новоселок, В. Н. Соколов, Н. П. Апухтина, Р. А. Шляхтер, Высокомолек. соед., 7, 1726, 1965.
11. В. А. Гречановский, Успехи химии, 38, 2194, 1963.
12. Р. А. Шляхтер, Е. Г. Эренбург, Т. П. Насонова, Е. П. Пискарева, J. Appl. Polymer Sci., 11, 567, 1967.
- М. В. Вегенбаум, The chemistry of sulfides, N. V. Interscience, 1968, XII, p. 221.