

Из изложенного вытекает, что посредством изменения густоты сетки при радиационной вулканизации можно регулировать морозостойкость силиконовых резин.

Выводы

С увеличением степени поперечного спшивания от $8 \cdot 10^{19}$ до $16 \cdot 10^{19}$ сшивок/г радиационных силиконовых вулканизатов происходит увеличение морозостойкости последних.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
16 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Бухина, Б. М. Горелик, Высокомолек. соед., 4, 1394, 1962.
2. А. Г. Шварц, Каучук и резина, 1965, № 4, 39.

УДК 541.(64+124.7):66.074.7

ЭЛЕКТРОНО- И ИОНООБМЕННИКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ БЕНЗОХИНОНА

Я. М. Паушкин, С. В. Логашин

Окислительно-восстановительные полимеры (редокситы) в последнее время стали объектом интенсивных исследований [1, 2].

В настоящей работе изучали возможность получения редокситов на основе полимеров бензохинона. Нами установлено, что в инертной среде (гептан, гексадекан) происходит полимеризация бензохинона под действием серной кислоты в качестве катализатора (5% и выше от веса хинона). Реакция протекает при температурах выше 90° и при продолжительности 1—4 часа.

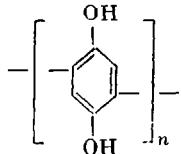
В результате реакции образуются полимерные вещества, частично или полностью растворимые в ацетоне, диметилформамиде, растворах щелочей. Молекулярный вес растворимых фракций, определенный изопиестическим методом, лежит в пределах 500—1200 (в зависимости от условий синтеза).

Для выяснения структуры полученных продуктов были сняты ИК-спектры, определен элементарный состав и гидроксильные числа.

В ИК-спектрах полимеров содержатся полосы поглощения в области 1450—1600 cm^{-1} , характерные для колебаний ароматического ядра. Полосы поглощения при 760 и 840 cm^{-1} принадлежат соответственно колебаниям 1,2- и 1,4-дизамещенных фениленовых структур. В спектрах имеется также широкая полоса в области 3200—3400 cm^{-1} , соответствующая колебаниям OH-групп.

Гидроксильные числа полимеров составляют от 25,7 до 31,2 %, что свидетельствует о наличии двух фенольных групп в каждом ароматическом ядре.

На основании полученных данных можно предположить следующее строение синтезированных продуктов:



Этой структуре близко соответствует найденный элементарный состав растворимой фракции полимеров. Найдено, %: С 68,42; Н 3,54; О 28,04. Вычислено для $C_6H_4O_2$, %: С 66,68; Н 3,71; О 29,61.

Полимеры имеют узкий сигнал в спектре ЭПР с числом неспаренных электронов 10^{18} — 10^{19} в 1 г.

Исходя из предложенной структуры полимеров, можно было ожидать, что они будут обладать свойствами редокситов. Исследования показали, что окислительно-восстановительные емкости синтезированных продуктов (по 0,1 н. $FeCl_3$) лежат в пределах до 3 мг-экв/г. Восстановленная форма полимеров — темно-желтого цвета, окисленная — темного. Для всех образцов наблюдается замедленная скорость окисления, что характерно для полисопряженных систем.

Применение больших количеств серной кислоты (до 100% от веса хинона) приводит к частичному сульфированию полимеров и к определенному увеличению окислительно-восстановительной емкости (вследствие повышения гидрофильности продуктов).

Дополнительное сульфирование полученных полимеров придает им свойства функциональных сильнокислотных ионитов со статической обменной емкостью по сульфогруппам до 2,9 мг-экв/г. Подобные редокс-иониты выдерживают без существенных потерь до семи — восьми циклов окисления и восстановления, что свидетельствует о химической устойчивости полимеров.

Сульфирированные полимеры бензохинона довольно термостойки и сохраняют свойства электренонообменников вплоть до 190—200°. При прогреве одного из образцов в течение 24 час. при 200° окислительно-восстановительная емкость, полная статическая обменная емкость и обменная емкость по сульфогруппам понизились соответственно с 6,01; 2,34 и 0,92 до 5,72; 2,12 и 0,61 мг-экв/г.

Выводы

Полимеризацией бензохинона в среде инертных углеводородов в присутствии серной кислоты получены полимеры, обладающие свойствами окислительно-восстановительных ионообменников.

Московский институт нефтехимической
и газовой промышленности
им. И. М. Губкина

Поступила в редакцию
16 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

- Г. Дж. Кессиди, К. А. Кун, Окислительно-восстановительные полимеры, изд-во «Химия», 1967.
- Е. Е. Ергожин, Ф. Т. Шостак, Успехи химии, 34, 2220, 1965.