

Таким образом, при воздействии внешнего электрического поля происходят изменения структуры, аналогичные происходящим при механической ориентационной вытяжке. Известно, что в последнем случае полимер имеет более упорядоченную структуру, межмолекулярное взаимодействие возрастает, растет жесткость макромолекул [5].

Результаты измерения релаксации механических напряжений в поляризованной и неполяризованной поликарбонатных пленках приведены на рис. 2. Время релаксации в поляризованной пленке выше, чем в неполяризованной. Например, время падения напряжения на 5% в поляризованной пленке составляет 405 сек., а в неполяризованной 46 сек. В данном эксперименте использовали аморфную поликарбонатную пленку толщиной 15 мкм, полученную поливом из раствора в метиленхлориде. Рентгеноструктурный анализ не показал появления кристалличности после поляризации — пленка осталась аморфной, поэтому указанное изменение релаксационных свойств нельзя отнести за счет частичной кристаллизации при термоэлектрической обработке.

Таким образом, механические и диэлектрические измерения полимерных электретов на основе поликарбоната показывают, что обработка полимера в постоянном электрическом поле сопровождается упорядочением его структуры.

Научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
19 X 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. К. В. Филиппова, Изв. АН СССР, серия физич., 22, 343, 1958.
2. Г. А. Лущейкин, Л. И. Войтешонок, Высокомолек. соед., A16, 1364, 1974.
3. В. Е. Гуль, Г. А. Лущейкин, Б. А. Догадкин, Докл. АН СССР, 149, 302, 1963.
4. F. Krum, Kolloid-Z., 165, 77, 1959.
5. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. МГУ, 1960, стр. 123.

УДК 546.766'33-384:541.64

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ВУЛКАНИЗАЦИИ ЖИДКИХ ТИОКОЛОВ БИХРОМАТОМ НАТРИЯ

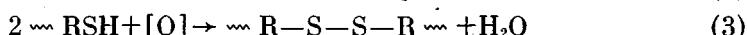
*В. С. Минкин, Л. А. Аверко-Антонович,
П. А. Кирпичников*

В различных областях техники получили распространение герметики и компаунды на основе полисульфидных олигомеров (тиоколов). Уникальная способность этих материалов вулканизоваться без нагревания обусловлена легкостью протекания реакции окисления концевых меркаптанных групп тиокола окислителем, вводимым в состав герметика. В последние годы в качестве окислителя широко используют, особенно для строительных герметиков, бихромат натрия [1], который проявляет более высокую активность по сравнению с другими известными вулканизирующими агентами [2] и позволяет получать материалы с высоким комплексом свойств. Относительно механизма вулканизации тиоколов бихроматом натрия сведения в литературе отсутствуют, однако известно [3], что вулканизаты, полученные с использованием бихромата натрия, характеризуются высокой эффективной плотностью структурирования, а плотность химических связей в них невысока и далека от теоретически достижимой. Высказанное в [3] предположение о возникновении координационных связей атомов Cr^{3+} или Cr^{5+} с электронодонорными атомами кислорода или серы полимерной цепи экспериментально проверено в настоящей работе.

Использовали жидкий тиокол НВБ-2 со следующими характеристиками (%): содержание SH-групп 3,48; содержание серы 38,7; зольность 0,04; влажность 0,18, содержание легколетучих 0,06.

В качестве вулканизующего агента использовали 58,6%-ный водный раствор бихромата натрия. Количество окислителя рассчитывали из стехиометрического соотношения с определенным коэффициентом запаса [3]. Рецепты герметизирующих паст приведены в работе [2], вулканизацию осуществляли в резонаторе прибора. Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре РЭ-1301 с $\lambda \sim 3,2$ см. Плотность структурирования вулканизатов определяли по методике [4] и рассчитывали по уравнению Кадима и Смита [5].

Можно полагать, что в процессе вулканизации жидкого тиокола протекают следующие химические превращения:



Образующийся Cr^{3+} или хром с другой степенью окисления способен участвовать в процессах комплексообразования. Действительно, спектры ЭПР (рис. 1, a), полученные при вулканизации тиокола бихроматом натрия в резонаторе радиоспектрометра, представляют собой двухкомпонентную линию, свидетельствующую о наличии в системе атомов хрома в двух валентных состояниях.

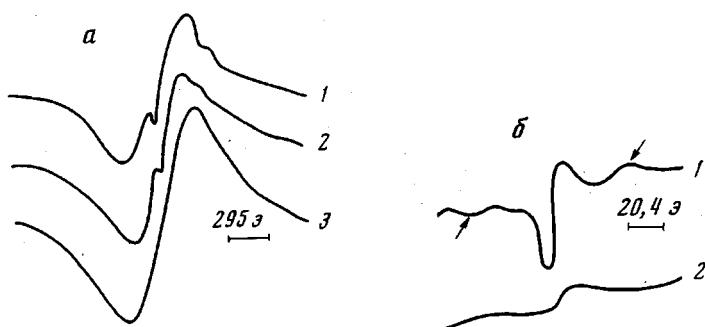


Рис. 1. Спектры ЭПР, полученные при вулканизации тиоколов бихроматом натрия (a) и вид узкой компоненты спектров ЭПР, обусловленной комплексами Cr^{3+} (б). Время от начала вулканизации, мин.: a: 1 — 15, 2 — 30, 3 — 40; б: 1 — 7, 2 — 22

Узкая компонента спектра, прописанная отдельно (рис. 1, б), по значению g -фактора, форме линии поглощения и значению константы СТС относится к комплексам Cr^{3+} , хотя нечетный изотоп обладает небольшим магнитным моментом ($\mu = 0,47354$), спин его сравнительно велик ($3/2$), поэтому часто разрешаются по крайней мере две наиболее удаленные от центра спектра линии [6] (значение g -фактора для узкой компоненты $1,978 \pm 0,002$), $A_n \cdot 10^4 \sim 30 \text{ см}^{-1}$. Широкую линию спектра, согласно работам [7, 8], можно приписать наличию в системе комплексов Cr^{3+} , ширина этой линии ($\Delta H \sim 480 \text{ э}$) обусловлена анизотропией g -фактора.

Если узкая компонента спектра исчезает через 15—20 мин. от начала процесса, то широкая сохраняется на протяжении всего процесса вулканизации и по ходу процесса ее интегральная интенсивность возрастает. Это обусловлено тем, что возникающие в начале процесса комплексы Cr^{3+} либо переходят в комплексы Cr^{3+} , либо образуются мостики $\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}$, в которых координационно-связанный хром находится в диамагнитном состоянии [9].

Комплексы Cr^{3+} имеют в основном форму тетраэдра [10], роль лигантов обычно выполняют атомы кислорода. В начале процесса вулканизации, когда подвижность в системе высока, возможно образование комплексов Cr^{3+} с атомами кислорода, образующегося по уравнению (2). При эквимольном соотношении тиокол : бихромат натрия это должно отражаться на полноте превращения групп SH полимера. Действительно, эффективность химического структурирования вулканизатов в этом случае составляет

11,3% (таблица). Поэтому при вулканизации тиоколов необходимо использовать бихромат натрия в избытке. Увеличение коэффициента избытка окислителя K приводит к экстремальному изменению эффективности химического структурирования (таблица), причем понижение плотности структурирования за точкой максимума объясняется кинетическими факторами [2].

Cr^{3+} способен участвовать в образовании мостиков $\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}$, в состав которых может вступать кислород полимерной цепи. Это может служить одной из причин высокой эффективной плотности структурирования вулканизатов.

Выяснить координацию образующихся комплексов Cr^{3+} достаточно трудно, так как широкая компонента линии ЭПР ($\Delta H=480 \text{ э}, g_{\text{eff}}=1,976 \pm 0,003$) несет в себе мало информации о лигандах этих комплексов. Однако согласно [11–13] при переходе к комплексам Cr^{3+} , находящимся в серном окружении или в матрице, содержащей серу, ширина линии ЭПР резко возрастает, чего не наблюдается в присут-

Рис. 2. Зависимость ширины линии поглощения ЭПР от коэффициента избытка вулканизующего агента K

комплексов Cr^{3+} достаточно трудно, так как широкая компонента линии ЭПР ($\Delta H=480 \text{ э}, g_{\text{eff}}=1,976 \pm 0,003$) несет в себе мало информации о лигандах этих комплексов. Однако согласно [11–13] при переходе к комплексам Cr^{3+} , находящимся в серном окружении или в матрице, содержащей серу, ширина линии ЭПР резко возрастает, чего не наблюдается в присут-

Влияние количества бихромата натрия на эффективность химического структурирования тиоколов герметиков

K	Эффективная плотность сетки $v_3 \cdot 10^4$, моль/см ³	Плотность химических связей $v_{\text{хим}} \cdot 10^4$, моль/см ³		Эффективность химического структурирования, %
		найдено	вычислено	
1,0	2,34	0,13	1,15	11,3
1,5	3,26	0,93	1,73	53,6
2,0	3,30	1,38	2,30	60,0
2,5	3,00	1,40	2,88	48,6
3,0	2,80	1,20	3,46	34,6
4,0	2,60	1,10	4,61	23,8

ствии других лигандов. В исследуемой системе цепь полисульфидного олигомера содержит большое количество дисульфидных мостиков, способных участвовать в комплексообразовании, эти атомы серы могут координироваться в первой или во второй координационной сфере.

Приведенная на рис. 2 зависимость ширины линии поглощения ЭПР от коэффициента избытка вулканизующего агента свидетельствует о том, что при $K=2,0$ наблюдается наименьшее количество координационных связей. По-видимому, при $K=2,0$ наиболее эффективно протекает окисление концевых меркаптанных групп до дисульфидных.

Уменьшение ширины линии поглощения ЭПР от 456 до 18,5 э при переходе от обычных герметиков к вулканизатам, подвергнутым экстракции водой в течение 170 час., также подтверждает наличие в вулканизатах дополнительных координационных связей, способных разрушаться при экспозиции герметика в полярной среде.

Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
25 X 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. *Л. А. Аверко-Антонович, П. А. Кирпичников, Я. С. Зарецкий, Л. В. Распопова, В. М. Фрилланд*, Труды III межвузовской конференции по применению пластмасс в строительстве, Казань, 1972, стр. 162.
2. *В. С. Минкин, Т. З. Мухутдинова, Л. А. Аверко-Антонович, П. А. Кирпичников, В. Н. Ястребов*, Высокомолек. соед., *B15*, 24, 1973.
3. *Т. З. Мухутдинова, Л. А. Аверко-Антонович*, Каучук и резина, 1971, № 12, 10.
4. *E. F. Cluff, E. K. Gladding, R. Pariser*, J. Polymer Sci., *45*, 341, 1960.
5. *A. H. Khan-Khadim, D. A. Smith*, Polymer, *10*, 711, 1969.
6. *Х. Куска, М. Роджерс*, ЭПР комплексом переходных металлов, «Мир», 1970.
7. *Н. С. Гарибьянинов*, Докл. АН СССР, *103*, 1, 1955.
8. *Н. С. Гарибьянинов*, Ж. эксперим. и теорет. физ., *37*, 12, 1959.
9. *Г. Реми*, Курс неорганической химии, «Мир», 1966.
10. *Н. С. Гарибьянинов*, Физика твердого тела, *4*, 2450, 1962.
11. *D. R. Locker, K. A. Gale, B. A. Kulp, P. B. Dorain*, Bull. Amer. Phys. Soc., *11*, 719, 1966.
12. *P. Auzins, J. W. Orton, J. E. Wertz*, Paramagnetic Resonance, Prog. International Conference, Jerusalem, *1*, 90, 1962.
13. *А. И. Ривкинд*, Тезисы докладов совещания по ЭПР, Казань, 1959, стр. 12.

УДК 541(64+15):547.371

РАДИАЦИОННАЯ АНИОННАЯ ПРИВИТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА И 4-ВИНИЛПИРИДИНА К ПОЛИЭТИЛЕНУ И ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНУ

В. Я. Кабанов, Р. Э. Алиев

В настоящее время в литературе отсутствуют сведения о радиационной анионной привитой полимеризации акрилонитрила (АН) и 4-винилпиридина (ВП) при комнатной температуре, тогда как радикальная прививка указанных мономеров изучена весьма подробно. В работе [1] радиационную анионную привитую полимеризацию изучали в набухшей, замороженной системе, а в работах [2, 3] исследовали радиационную полимеризацию высущенного АН при пониженных температурах.

Нами проведена радиационная привитая полимеризация АН и ВП к полиэтилену низкой плотности (ПЭНП) и к политетрафторэтилену (ПТФЭ) в условиях очень глубокой осушки мономеров и всей системы. Методика высушивания подробно описана в работах [4, 5].

Прививку осуществляли путем облучения γ -лучами Co^{60} пленок, погруженных в жидкий мономер. Толщина пленок составляла 100 μm . После облучения пленки вынимали и тщательно в течение нескольких суток отмывали от гомополимера. В случае прививки АН пленки отмывали диметилформамидом, а в случае ВП — ацетоном. После отмывки пленки высушивали в вакууме до постоянного веса и взвешивали. Процент прививки определяли по отношению к весу исходной пленки.

Как видно из таблицы, радиационная прививка «сухих» АН и ВП проходит со значительно более высокими скоростями и радиационно-химическими выходами G , чем исходных мономеров, которые высушивали обычными методами. Разница в прививке «сухих» и «сырых» мономеров увеличивается с понижением мощности дозы, что объясняется сдвигом реакции в кинетическую область из-за понижения скорости инициирования. Небольшая величина прививки на тефлон объясняется небольшой проницаемостью тефлона для мономеров, однако и в этом случае прививка «сухих» мономеров значительно выше. Есть основания полагать, что эта разница между «сухими» и «сырыми» мономерами будет еще более заметной, если значительно снизить мощность дозы.

Сильное влияние следов воды на радиационную прививку АН и ВП указывает на протекание ее по анионному механизму, так как указанные мономеры по катионному механизму не полимеризуются [6]. Эффект уско-