

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXI

1979

№ 11

УДК 541.64:547.269

ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Рафиков С. Р.

Изложены особенности свойств карбоцепных и гетероцепных полимеров, содержащих серу в виде фрагментов —S—; S_n, SO₂, SO, SH. Рассмотрено влияние строения серосодержащих полимеров на физико-химические, термические, фотохимические, радиационно-химические и комплексообразующие свойства. Высокая реакционноспособность серы и ее соединений, подвижность связей S—S и C—S позволяют использовать их в химии и технологии высокомолекулярных соединений как для синтеза полимеров с заданными свойствами, так и для направленной модификации свойств полимеров различных классов. Показано, что стабилизирующее влияние оптимальных количеств серосодержащих фрагментов в макромолекуле или добавок серосодержащих соединений в полимерные композиции является частным случаем ранее установленной общей закономерности — обрыва цепных процессов деструкции и структурирования радикалами, образующимися в системе при экстремальных условиях. Полимерные сульфиды в зависимости от строения обладают избирательными комплексообразующими свойствами по отношению к тяжелым и благородным металлам.

Как известно, сера является одним из распространенных элементов составляя около 0,05% земной коры. Поэтому вполне естественно, что она входит в состав многих органических соединений животного и растительного происхождения, в том числе и полимерных. Так, например, защитные покрытия животных (кожа, рога, копыта, волосы, ногти) содержат до 2—5% серы в виде S-, SH-, S—S-фрагментов. Роль серосодержащих сегментов макромолекул белка заключается, кроме чисто физиологических функций, по-видимому, в обеспечении высокими механическими свойствами отдельных органов и в придании защитным покрытиям высокой стойкости к действию окружающей среды.

Сера является в то же время элементом, имеющим исключительно важное значение в химии и технологии полимеров. Около 140 лет тому назад был открыт способ вулканизации каучука — процесса, сыгравшего огромную роль в развитии всей современной техники. В настоящее время более миллиона тонн серы расходуется ежегодно шинной и резинотехнической промышленностью. Современные резины содержат 2—7%, а эбонит — до 32% серы.

В 1924 г. был предложен способ получения полисульфидных каучуков (так называемых тиоколов), содержащих до 80% серы. В настоящее время тиоколы широко применяют в самых различных отраслях техники благодаря их особым свойствам — маслостойкости, химстойкости, влагостойкости, высокой адгезии к различным материалам и т. п. Широкое промышленное применение нашли серосодержащие ионообменные полимеры — сульфокатиониты и сульфониевые производные.

За последние десятилетия достигнуты серьезные успехи в области синтеза новых типов серосодержащих полимеров и изыскиваются способы модификации свойств важнейших видов полимеров путем введения в их макромолекулы серосодержащих фрагментов или добавок сероорганических соединений в полимерные композиции. Во многих случаях получены

ценные практические результаты, вызвавшие дальнейший интерес к исследованиям в этой области, о чем можно судить по многочисленным обзорам, посвященным синтезу и исследованию серосодержащих полимеров [1—7].

Серосодержащие полимеры могут быть получены всеми известными способами: полимеризацией винильных и циклических мономеров, поликонденсацией, а также химической модификацией природных и синтетических полимеров.

Физические свойства серосодержащих полимеров зависят как от величины и природы углеводородных и более сложных фрагментов макромолекулы, так и от относительной доли и взаимного расположения серосодержащих группировок. Так, например, фазовое состояние и фазовые переходы алифатических полисульфидов зависят прежде всего от гетероцепной характеристики, т. е. от коэффициента полисульфидности. Полиалкиленмоносульфиды в большинстве своем твердые, частично кристаллизующиеся вещества с высокой температурой плавления (100—240°) и высокой температурой течения (250—300°). Но увеличение коэффициента полисульфидности приводит к снижению температур фазовых переходов вплоть до образования типичных эластомеров (табл. 1) [4].

Строение полиалкиленсульфидов, а следовательно, их физические свойства, сильно зависят также от метода и условий синтеза. Так, например, в зависимости от коэффициента полисульфидности взятого для поликонденсации сульфида металла могут быть получены полиалкиленсульфиды с желаемым коэффициентом полисульфидности [8]. Соответственно этому изменяются степень кристалличности и температуры фазовых переходов [9] (рис. 1).

Таблица 1

Общая характеристика полисульфидов различного строения

Строение звена	Общая характеристика
$-\text{CH}_2-\text{S}-$	Порошок
$-\text{CH}_2-\text{S}_2-$	Твердый, роговидный
$-\text{CH}_2-\text{S}_4-$	Каучукоподобный
$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-$	Порошок
$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}_2-$	Роговидный
$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}_4-$	Каучукоподобный, кристаллизуется
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-$	Порошок
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}_4-$	Каучукоподобный
$-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-$	Порошок
$-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}_n-$	Мягкий каучук

При полимеризации тиоокисей в основном образуются полиалкиленмоносульфиды, однако не исключена возможность нарушения чередующегося строения полимеров за счет частичного присоединения фрагментов молекулы тиоокиси к растущей макрополиэтиленовой цепи по принципу «голова к голове»: $-\text{R}-\text{S}-\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}-\text{R}-\text{S}-\text{R}-$

В случае полимеризации эписульфидов могут встречаться и иные виды нарушения регулярности структуры образующегося полиалкиленсульфида. Так, например, при полимеризации пропиленсульфида в присутствии триэтилалюминия [10] наряду с присоединением «голова к хвосту» также имеет место присоединение «голова к голове», что ведет к нарушению ре-

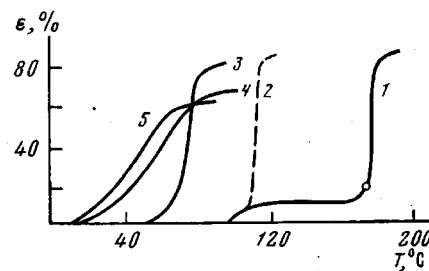
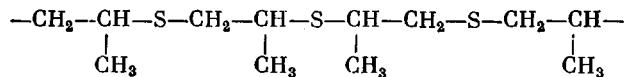


Рис. 1. Термомеханические кривые полиметиленсульфида $(\text{CH}_3\text{S}_n)_x$, $n=1,1$ (1, 2); 1,7 (3); 3,0 (4), 3,5 (5); 2 – повторное определение охлажденного образца

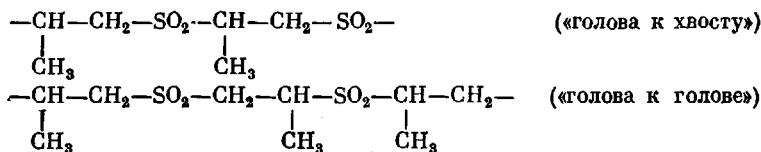
гулярности структуры с образованием цепей строения



Было найдено, что добавление в систему тетрагидротиофена полностью ингибирует катионный механизм, и образуется полипропиленмоносульфид регулярного строения, как и в случае тройной системы триэтилалюминий — вода — циклогексанол (1 : 1 : 1).

Недавно Долгоплоск и сотр. показали [11], что катализическая система $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, приготовленная *in situ*, обладает высокой селективностью в актах раскрытия α -тиоокисного цикла, и образующийся аморфный полипропиленсульфид построен по типу «голова к хвосту» с равным содержанием изо- и синдиотактических диад.

Полиалкиленмоносульфоны также плавятся намного выше (200—300°), чем соответствующие полииалкиленмоносульфиды. Полиалкилен- и полиарилленполисульфоны не известны — при окислении полииалкилен-полисульфидов происходит распад макромолекул. Однако в случае сополимеризации гомологов этилена с SO_2 возможно нарушение регулярности строения образующегося полисульфона за счет различного присоединения SO_2 к олефинам [12], что ведет к понижению температуры плавления.



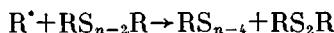
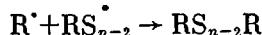
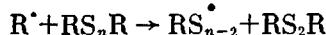
Химические и термические свойства серосодержащих полимеров зависят также от строения основной цепи, поскольку прочность связи C—S и S—S в различных соединениях колеблется в весьма широких пределах (табл. 2) [13—17]. Надежных данных для более сложных структур нет, тем не менее данные табл. 2 могут служить определенным критерием для предсказания химических и термических свойств определенных типов полисульфидов и полисульфонов.

Как видно из табл. 2, в дисульфидах прочность S—S-связи достигает 70 ккал/моль и выше, а в полисульфидной цепочке резко понижается. C—S-связь достаточно прочна (70 ккал/моль), но наличие электроноакцепторных заместителей уменьшает ее энергию. В общем случае полагают, что энергия разрыва S—S-связи обратно пропорциональна кубу длины связи [18]. Длина связи S—S в разных соединениях колеблется в пределах 1,97—2,25 Å [19] или от 1,8 до 3 Å [20].

Энергия активации разрыва S—S-связи анионами (CN^- , SO_3^{2-}) равна приблизительно 1/5 энергии связи гомолитического разрыва.

Подверженность связи S—S в полимерных и низкомолекулярных полисульфидах реакциям передачи цепи широко используют для ингибирования радикальной полимеризации винильных мономеров [21, 22], для регулирования скорости радикальной полимеризации [23, 29], а также для получения блок- и статистических серосодержащих сополимеров сополимеризацией винильных мономеров [24] или тиiranов [25] с серой или полисульфидами [26, 27]. Блок-сополимеры образуются также при взаимодействии карбоцепных полимеров с серой [28].

Передачу цепи на полисульфиды можно представить следующей схемой:



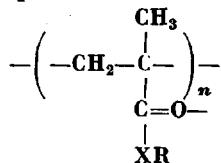
и т. д.

Таблица 2
Энергия гомолитического разрыва связей S-S и C-S

Связь	Фрагменты	Энергия, ккал/моль
S=S	2S [*]	98,5
HS-SH	2HS [*]	72,0
CH ₃ S—SCH ₃	2CH ₃ S [*]	73,0
C ₂ H ₅ S—SC ₂ H ₅	2CH ₃ CH ₂ S [*]	70,0
S ₂ —S [*]	S ₂ +S [*]	67,1
CH ₃ S ₂ —SCH ₃	CH ₃ S ₂ +CH ₃ S [*]	46,0
S ₄	2S ₂	32,0
CH ₃ S ₂ —S ₂ CH ₃	2CH ₃ S ₂ [*]	37,0
S ₈	S ₈ +S ₂	29,6
S ₈	S [*] +S ₈ S [*]	33,0
S [*] S _{x-1} S _y S [*]	S [*] S _{x-1} S [*] +S [*] S _{y-1} S [*]	33,0
CH ₃ —SH	CH ₃ [*] +HS [*]	70±5
CH ₃ —SCH ₃	CH ₃ [*] +CH ₃ S [*]	73±5
C ₆ H ₅ CH ₂ —SH	C ₆ H ₅ CH ₂ [*] +HS [*]	53±2
C ₆ H ₅ CH ₂ —SCH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂ [*] +CH ₃ S [*]	51±2
CH ₃ —SO ₂ —CH ₃	CH ₃ [*] +CH ₃ S [*] O ₂	60,6±1,4
C ₂ H ₅ —SO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅ [*] +CH ₃ S [*] O ₂	45,7±2,3
C ₆ H ₅ CH ₂ —SO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅ C [*] H ₂ +CH ₃ S [*] O ₂	49,3±2,3

Таблица 3

Температуры размягчения полиметакрилатов



R	Temperatura размягчения, °C	
	для эфиров (X=O)	для тиоэфиров (X=S)
Метил	104	152
Этил	65	127
Изопропил	95	140
Трет.бутил	—	193
Фенил	152	169
n-Хлорфенил	154	172

Физико-химические свойства серосодержащих полимеров существенно отличаются от свойств их кислородных и углеводородных аналогов. Так, например, введение атома серы вместо кислорода в эфиры метакриловой кислоты заметно повышает температуры размягчения полиметакрилатов (табл. 3) [30].

Полиарилен-1,4-сульфиды плавятся выше 250°, труднорастворимы [31], а соответствующие полиариленсульфоны плавятся с разложением около 500–600° и нерастворимы в органических растворителях [32].

В то же время полиариленсульфонсульфиды аналогичного строения плавятся при более низких температурах, хорошо растворимы в полярных растворителях [33–36] и пригодны для формования волокна.

Обращает на себя внимание полная нерастворимость полиалкиленмносульфидов, что резко отличает их от кислородных аналогов и полиолефинов. Полиметиленмносульфид, например, растворяется лишь при температуре выше точки размягчения (210°) в α-бромнафталине или смеси тетраметиленсульфона с α-хлорнафталином. Полиэтиленмносульфид лишь частично растворим при этих условиях и не набухает ни в одном растворителе, тогда как его кислородный аналог — полиэтиленоксид — легко растворяется во многих органических растворителях и воде. Это

явление может быть объяснено наличием в полиалкиленмоносульфидах химической связи между атомами серы соседних цепей за счет перехода двухвалентной серы в четырехвалентную.

Рентгенографические исследования [9] подтверждают такое предположение. В частности, степень кристалличности полиалкиленмоносульфидов составляет 8—40% и не увеличивается при длительном нагревании

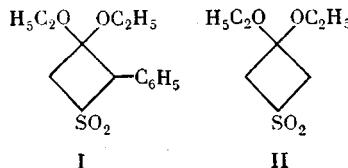
вблизи температуры плавления. Ячейка полиэтиленмоносульфида орторомбическая с параметрами $a=7,1$; $b=5,1$; $c=8,4$ Å. Увеличение коэффициента полисульфидности приводит к уменьшению кристалличности и повышению растворимости.

Скорости термической и термоокислительной деструкции полимоносульфидов и полисульфона в сильной степени зависят от коэффициента полисульфидности и от строения входящих в их состав радикалов (рис. 2).

Алифатические полисульфиды и полисульфоны относятся к наименее устойчивым, разлагаются с выделением H_2S или SO_2 при сравнительно низких температурах (~ 150 — 180 °), главным образом по механизму гомолитического разрыва связи C—S [37]. Поэтому наличие в углеводородном радикале электроноакцепторных заместителей, понижающих энергию связи C—S, резко уменьшает термостойкость сульфидов и сульфонов. Так, например, из двух циклических

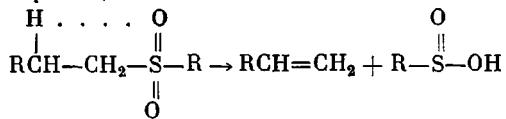
Рис. 2. Влияние коэффициента полисульфидности n на скорость термодеструкции полиметиленсульфида $(CH_2S_n)_x$, $n=1$ (1); 1,1 (2); 1,7 (3); 3,0 (4); ΔP — потеря в весе

сульфонов [38]



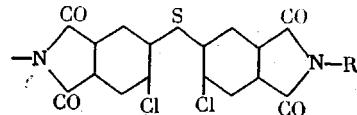
первый легко разлагается при перегонке, а второй не разлагается при нагревании до 300°.

Указано также [39], что причиной легкого разложения полиалкиленсульфонов является β -отщепление

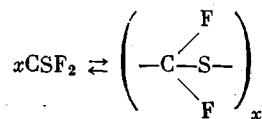


Хотя прямых доказательств такого механизма не приведено [40], косвенным доказательством может служить высокая термостабильность (260—270° в атмосфере азота) 1,3-неопентилендисульфона (и сульфида), где нет β -атомов водорода.

Особенно легко разлагаются с выделением HCl и H_2S полисульфидные полиимиды алициклического ряда [41]

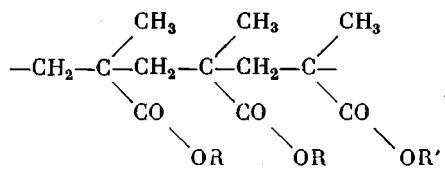


Сравнительно легко разлагается перфторполиметиленсульфид, образующийся при анионной полимеризации фтортиофосгена [42]



Низкой температурой разложения ($130-180^\circ$) отличаются полисульфиды, получающиеся при взаимодействии S_2Cl_2 с алифатическими диолами и диаминами. При более высокой температуре разлагаются полимеры из S_2Cl_2 и ароматических диолов (190°) и диаминов ($\sim 220^\circ$) [43].

Низкая термостойкость характерна для галогенсодержащих полисульфонов карбоцепного ряда. Так, например, гомо- и сополимеры сульфолан-метакрилатов



где R и $\text{R}' = \begin{array}{c} \text{SO}_2 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}, \begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{SO}_2 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}, \begin{array}{c} \text{SC}_6\text{H}_{13} \\ | \\ \text{SO}_2 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array},$

интенсивно разлагаются с выделением SO_2 при $250-270^\circ$ (за исключением содержащего сульфидную группу, который разлагается выше 300°). При этом в случае хлорзамещенного сульфоланового эфира ниже 250° (в вакууме) начинается интенсивное выделение HCl , что приводит за 2 часа нагревания к исчерпывающему дегидрохлорированию [44].

Кацуоки и Шиниу [45] при исследовании сравнительной термостойкости полиариленамидов, содержащих различные группы между фенильными ядрами, установили, что термостойкость убывает в ряду $-\text{CONH}- > -\text{CO}- > -\text{SO}_2- > -\text{O}- > -\text{COO}- > -\text{S}- > -\text{CH}_2-$. Однако эти данные относятся к случайно взятым относительным концентрациям указанных фрагментов и не могут приниматься в качестве установленной закономерности. В общем случае наиболее термостойкими являются полимеры сложного строения, содержащие одновременно с сульфидной и сульфоновой группами кислород, амидные и имидные группы, карбонил и др. Так, при пиролизе соединений, моделирующих полисульфоны, было найдено [46], что полиариленсульфоны менее термостойки, чем полиариленсульфоноксиды (табл. 4).

Аналогичную картину можно видеть и для полиариленсульфидов и полисульфонов при одновременном содержании в цепи сульфоновых и сульфидных групп (табл. 5).

Для полиамидосульфидов и полиамидосульфонов, когда имеет значение местонахождение сульфидной и сульфоновой группы в элементарном звене, наблюдаются более сложные зависимости (табл. 6). Примечательно, что полiamид, элементарное звено которого имеет дифензусульфоленовую группировку, является наиболее термостойким из исследованных типов.

Берлинским и сотр. было показано, что термоокислительная деструкция полиметилметакрилата значительно понижается при введении в макромолекулу оптимального количества тиоалкилакрилатов [49] (рис. 3).

Аналогичные закономерности наблюдали [50] при введении тиоэфира (ЭТЭМА) в сополимеры бутилметакрилата (БМА) с метакриламидом (ММА), БМА с метакриловой кислотой (МАК) и БМА с этиленгликоль-метакриламидом (ЭГМА) (рис. 4).

Таблица 4
Термическая стойкость ариленсульфонов

Соединение	Потеря веса за 5 час. при 400° (N ₂), %
	5,1
	0,19 (4,04 на воздухе)
	0,2

Таблица 5
Зависимость термостабильности от строения полиариленсульфидов и полиариленсульфонов [47]

Элементарное звено полимера	Потеря веса на воздухе за 2 часа при 450°, %	Нагревание пленки на воздухе при 180° до растрескивания, часы
	66,0	1008
	37,8	864
	19,2	4700
	29,0	1440
	70,7	432
	99,3	24

Таблица 6
Термическое разложение полiamидов [48]

Строение	Скорость выделения летучих, мл·10 ⁻² моль·мин	
	в вакууме при 420°	на воздухе при 410°
	0,57	379
	0,62	124
	0,68	3600
	3,1	56
	0,01	
	8,0	
	3,2	

Значительный стабилизирующий эффект наблюдали также при введении сульфидной серы в молекулы олигоэфиракрилатов [51], хотя в отдельных случаях проявлялся и отрицательный эффект.

Положительное влияние сульфидной и сульфоновой группы на термостойкость полиарилатов прослеживается лишь при введении в макромолекулы оптимальных количеств таких групп [52]. При этом одновременно повышается стойкость к гидролизу при высоких температурах. Полисульфонарилаты оказались менее устойчивыми, чем соответствующие полисульфиды.

Все факты повышения термостойкости полимеров различного строения при введении оптимальных количеств сульфидных и сульфоновых групп находятся в полном согласии с предложенным нами ранее принципом ста-

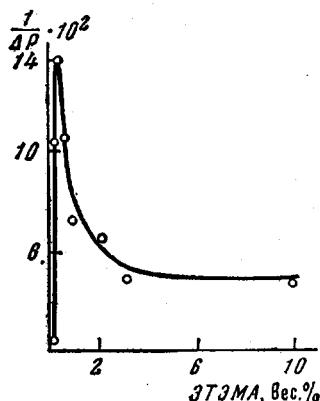


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость термостойкости ПММА от содержания ЭТЭМА

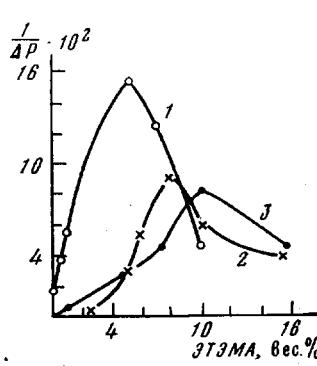


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость термостойкости сложных сополимеров от содержания ЭТЭМА: 1 - БМА+МАА+ЭТЭМА; 2 - БМА+ЭГМА+ЭТЭМА; 3 - БМА+ЭТЭМА

билизации полимеров [53] путем введения в макромолекулу (или систему) таких фрагментов или добавок, которые в условиях термической деструкции генерируют свободные радикалы, атомы или соединения, способные обрывать кинетические цепи деструкции. В случае соединений, содержащих сульфидную группу, полисульфиды генерируют малоактивные радикалы типа $-RS'$, а в случае полисульфонов - радикалы типа $-R\dot{S}_2$ и свободный SO_2 . В этой связи можно отметить, что добавление в полисульфоны сульфидов щелочноземельных металлов способствует повышению скорости выделения SO_2 с одновременным образованием сульфидной связи, и таким образом достигается значительное повышение термостабильности полисульфонарилатов [54].

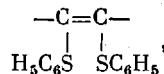
Сергеев и сотр. [55] провели сравнительное изучение термического поведения поли-*n*-фениленсульфида и поли-*n*-фениленсульфона, полученного окислением полисульфида. Было установлено, что поли-*n*-фениленсульфон в инертной атмосфере менее устойчив, чем исходный полисульфид. Это согласуется с величинами энергии разрыва связи для поли-*n*-фениленсульфида (72,7 ккал/моль) [56] и поли-*n*-фениленсульфона (65,0 ккал/моль) [57].

При термической деструкции полифениленсульфонов при 470° основным жидким продуктом является фенол [58]. При пиролизе модельного диоксидифенилсульфона при 350° в течение 1 часа образуется до 95% фенола.

Предварительная термообработка в инертной атмосфере (при 250–350°) увеличивает степень разветвления и сшивания полиариленсульфидов, что ведет к повышению термостабильности [59] и усложнению структуры.

Введение сульфоновой (или сульфонатной) группы существенно повышает свето- и радиационную стойкость полиарилатов [60] и полиметилметакрилата [61].

Комплексообразующие свойства полисульфидов, полисульфоксидов и полисульфонов изучены сравнительно мало. Однако имеются указания на то, что отдельные типы полисульфидов, например



количественно сорбируют из растворов благородные металлы [62]. Активными в отношении комплексообразования оказались полимеры, полученные при полимеризации тиоцианатов $\begin{array}{c} \text{---C=N---} \\ | \\ \text{S---R} \end{array}$ [63], где R=C₆H₅, C₂H₅, C₆H₅CH₂.

Комплексообразующей способностью обладают серосодержащие аниониты на основе хлорметилированного сополимера стирола с дивинилбензолом [64]. Сорбенты с бидентатными функциональными группами, представленными атомами азота и двухкоординационной серы, способны к хелатообразованию с золотом.

Показано, что полимерные серосодержащие сорбенты, образующиеся при отверждении олигомера эпихлоргидрина с NH₃ и сульфидами (полисульфидами) щелочных металлов, проявляют высокую емкость [65] по отношению к ртути (до 550 мг/г), серебру (до 260 мг/г) из нитратных растворов при pH 2. Интересно отметить, что при переходе к тетрасульфидам резко падает емкость по ртути и меди, но возрастает по серебру.

Имеются данные о комплексообразующих свойствах алкил- и арилсульфидов [66–68], алкил- и арилсульфоксидов [69], алкилен-бис-сульфидов [70–73], которые можно рассматривать как модели полимеров соответствующего строения.

На основании имеющихся литературных данных и наших исследований можно заметить существование определенной закономерности между строением серосодержащих соединений и их комплексообразующей способностью. Наиболее сильными комплексонами являются алкилмоносульфиды и алкилсульфоксиды, наиболее слабыми — ариленсульфиды и сульфоксиды и ряд тиофена. Повышение коэффициента полисульфидности способствует понижению донорной активности.

Институт химии
Башкирского филиала АН СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Сахарова, Сб. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров, под ред. В. В. Коршака, «Наука», 1966, стр. 173.
2. The Chemistry of Sulfides, ed. by A. V. Tobolsky, N. Y., 1968.
3. P. Chosh, Macromolek. Rev., 5, 195, 1971.
4. E. Dachselt, Tioplaste, Leipzig, 1971.
5. E. J. Goethals, J. Macromolec. Sci., C2, 74, 1968.
6. В. А. Сергеев, В. К. Шигиков, В. И. Неделькин, Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений, ВИНТИ, т. 11, 1977, стр. 53.
7. Р. С. Алеев, А. Л. Добриков, Р. Б. Панчешникова, Сб. Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, под ред. С. Р. Рафикова, БФ АН СССР, 1975, стр. 4.
8. А. И. Воробьев, Г. В. Леплянин, Там же, стр. 17.
9. С. Р. Рафиков, В. И. Ионов, Р. С. Алеев, Е. М. Пестряев, Р. Б. Панчешникова, Высокомолек. соед., А20, 516, 1978.
10. Ph. Dumas, N. Spassky, P. Sigwalt, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 14, 1015, 1976.

11. Ю. П. Кузнецов, Г. П. Белоновская, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., A20, 551, 1978.
12. C. S. Marvel, E. D. Weil, L. B. Wamfield, J. Amer. Chem. Soc., 75, 2326, 1953.
13. В. П. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкович, Энергия разрыва химических связей, «Наука», 1962.
14. A. V. Tobolsky, A. Eisenberg, J. Amer. Chem. Soc., 81, 780, 1959.
15. D. M. Gardner, G. K. Fraenkel, J. Amer. Chem. Soc., 78, 3279, 1956.
16. B. G. Hobrick, R. W. Kiser, J. Phys. Chem., 67, 1283, 1963.
17. I. Kende, T. L. Pickering, A. V. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., 87, 5582, 1965.
18. G. Glocker, J. Chem. Phys., 21, 1242, 1953.
19. R. S. Davis, E. S. Wagner, M. C. Guentner, The Chemistry of Sulfides, N. Y., 1968, p. 45.
20. R. Stendel, Angew. Chemie, 87, 683, 1975.
21. I. L. Kice, J. Amer. Chem. Soc., 76, 6274, 1954; J. Polymer Sci., 19, 123, 1956.
22. P. D. Bartlett, D. S. Trifan, J. Polymer Sci., 20, 457, 1956.
23. Г. В. Леплянин, Сб. Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, под ред. С. Р. Рафиков, БФ АН СССР, 1975, стр. 45.
24. J. Rusinski, L. Slusarski, W. Przybl, Chem. Abstrs, 85, 19308, 1976.
25. А. Д. Алиев, И. П. Соломатин, Ж. Жумабаев, С. Л. Алиева, Б. А. Кренцель, Авт. свид. 516711, 1976; Chem. Abstrs, 85, 78664, 1976.
26. В. С. Минкин, Г. В. Романова, А. А. Аверко-Антонович, Г. П. Воротникова, П. А. Кирпичников, Высокомолек. соед., A17, 1009, 1975.
27. M. L. Hallensleben, Makromolek. Chem., 177, 3213, 1976; Europ. Polymer J., 13, 437, 1977.
28. Г. В. Сагалаев, А. А. Донцов, Т. С. Сулейманов, Высокомолек. соед., A15, 2254, 1973.
29. Г. В. Леплянин, С. Р. Рафикова, Э. Г. Варисова, О. И. Корчев, Ф. З. Галин, Высокомолек. соед., 18, 597, 1976.
30. G. Sumrell, J. Briskin, G. E. Ham, C. H. Shramm, J. Amer. Chem. Soc., 81, 4308, 1959.
31. В. А. Сергеев, В. К. Штиков, В. И. Неделькин, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A17, 2420, 1975.
32. В. А. Сергеев, В. К. Штиков, В. И. Неделькин, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A18, 533, 1976.
33. A. Kreuchinaus, Пат. США 2822351, 1958; Chem. Abstrs, 52, 77786, 1958.
34. R. Gahler, Швейц. пат. 464538, 1968; Chem. Abstrs, 69, 97357, 1968.
35. A. L. Boron, D. R. Blann, Makromolek. Chem., 140, 83, 1970.
36. Л. Н. Слесарева, Е. П. Перепечина, Ф. М. Мандрасова, М. И. Богданов, А. В. Вологин, Авт. свид. 479789, 1975; Бюлл. изобретений, 1975, № 52.
37. W. K. Busfield, K. I. Ivin, Trans. Faraday Soc., 57, 1044, 1064, 1961.
38. W. E. Trace, I. R. Norell, J. Amer. Chem. Soc., 85, 3236, 1963.
39. M. A. Naylor, A. W. Anderson, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3962, 1954.
40. G. L. Brode, The Chemistry of Sulfides, ed. by J. Wiley, N. Y., 1968, p. 143.
41. М. Е. Шуманский, А. Х. Газизов, В. И. Хвостенко, Р. С. Алеев, Сб. Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, под ред. С. Р. Рафиков, БФ АН СССР, 1975, стр. 99.
42. W. I. Middleton, H. W. Jacobson, R. E. Putnam, H. C. Walter, W. H. Sharkey, J. Polymer Sci., A3, 4115, 1965.
43. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», 1969, стр. 178.
44. Г. В. Леплянин, А. И. Воробьева, Ю. Б. Монаков и др., Сб. Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, БФ АН СССР, 1975, стр. 135.
45. K. Katsuaki, M. Shinju, J. Chem. Soc. Japan., Industr. Chem. Sec., 71, 443, 1968.
46. R. N. Johnson, A. G. Farnham, R. A. Clendining, W. F. Hale, C. N. Merriam, J. Polymer Sci., A1, 2375, 1967.
47. E. Dachselt, Tioplaste, Leipzig, 1971, s. 73.
48. В. К. Беляков, А. А. Кособуцкая, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, С. С. Гитис, В. М. Иванова, Высокомолек. соед., A12, 610, 1970.
49. А. А. Берлин, Г. Н. Шварева, Ю. А. Макаров, В. Б. Аникина, Высокомолек. соед., A14, 860, 1972.
50. А. А. Берлин, Г. Н. Шварева, Ю. А. Макаров, М. А. Зверева, Высокомолек. соед., B14, 736, 1972.
51. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, В. Т. Шашкова, О. Г. Сельская, Ю. М. Сивергин, Н. Б. Миренская, Пласт. массы, 1971, № 1, 15.
52. В. М. Лактионов, И. В. Журавлева, Высокомолек. соед., A18, 330, 1976.
53. С. Р. Рафикова, И. В. Журавлева, В. В. Родз, Докл. АН СССР, 171, 115, 1966.
54. В. М. Лактионов, С. Н. Салазкин, С. Р. Рафикова, Материалы IV Всесоюзной конференции по проблеме старения и стабилизации полимеров, Ташкент, 1976, стр. 38.
55. В. А. Сергеев, В. К. Штиков, В. И. Неделькин, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A17, 2592, 1975.
56. В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкович, Энергия разрыва химических связей, «Наука», 1971, стр. 93.

57. W. F. Hale, A. G. Farnham, R. N. Johnson, R. A. Clendinning, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2399, 1967.
58. Л. И. Данилина, В. И. Муромцев, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A17, 2592, 1975.
59. В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. И. Неделькин, Н. В. Батенина, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., B17, 710, 1975.
60. С. Р. Рафиков, В. В. Родз, И. В. Журавлева, Сб. Старение и стабилизация полимеров, «Химия», 1966, стр. 67.
61. В. Н. Салимгареева, Г. В. Леплянин, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., A19, 2524, 1977.
62. В. И. Климов, Л. С. Путилова, Л. А. Науменко, Ю. Г. Кряжев, Тезисы докладов XIV научной сессии, «Зинатне», 1976, стр. 227.
63. Е. А. Жубанов, Т. Я. Смирнова, А. И. Колесникова, К. И. Ергазиева, там же, стр. 228.
64. А. В. Николаев, А. В. Фокин, А. Ф. Коломеец, И. Н. Грибанова, Т. И. Федюшина, Н. Н. Аншиц, Н. П. Якунина, Т. В. Маматюк, И. Н. Копылова, Изв. СО АН СССР, серия химич., вып. 4, 1977, № 9, стр. 34.
65. А. Ф. Четвериков, В. А. Вакуленко, И. В. Сомборский, В. К. Паликанко, Сб. 2-й Всесоюзный симпозиум по термодинамике ионного обмена, Минск, 1975, стр. 80.
66. Н. К. Файзуллина, Е. Н. Гурьянова, Ж. общ. химии, 34, 944, 1964.
67. В. Г. Беньковский, В. С. Никитина, Н. К. Ляпина, Нефтехимия, 11, 784, 1971.
68. О. С. Шелковникова, А. В. Николаев, Р. И. Новоселов, Изв. СО АН СССР, сер. химич., вып. 3, 1976, № 7, стр. 28.
69. I. A. Connor, G. A. Hudson, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, № 1, 1025.
70. E. W. Aincough, E. I. Birch, A. M. Brodie, Inorgan. Chim. acta, 20, 187, 1976.
71. R. L. Coates, M. M. Jones, J. Inorgan. and Nucl. Chem., 38, 1549, 1976.
72. M. Widmer, Zur Komplexbildung von Silber und Quecksilber mit Thioaethern, Zürich, 1972.
73. П. Г. Антонов, Ю. Н. Кукушкин, А. Н. Шанько, Л. В. Коновалов, Ж. общ. химии, 47, 129, 1977.

PECULIARITIES OF PROPERTIES OF SULPHUR CONTAINING POLYMERS

Rafikov S. R.

Summary

The peculiarities of properties of carbochain and heterochain polymers, containing different sulphur groups, $-S-$, S_n , SO_2 , SO , SH have been discussed. The influence of structure of sulphur containing polymers on physico-chemical, thermal, photochemical, radiation-chemical and complexing properties has been considered. The high reactivity of sulphur as well as of its derivatives, lability of $S-S$ and $C-S$ bonds allows it to be widely used in the chemistry and technology of polymers both for synthesis of specified polymers and modification of polymers of various classes. The stabilizing effect of optimum quantity of sulphur-containing fragments in macromolecules, or of the sulphur-containing admixtures in the polymer compositions has been shown to be a particular case of the previously found principle — the termination of chain degradation process and stabilization by radicals formed in the system at extreme conditions. The polysulphides have selective complexing properties with respect to heavy and noble metals.
