

мягчаются в узком температурном интервале (кривые 2–5). Такое качество положительно отражается на способности этой группы полиимидов перерабатываться: их можно прессовать при умеренных температурах и давлениях. Полученные пластики по уровню деформационно-прочностных характеристик несколько превосходят пластики на основе полиимидов 1,2,3,4-мезо-бутанитетракарбоновой и 1-*цис*, 2-*цис*, 3-*цис*, 4-*цис*-цикlopентантетракарбоновой кислот [3] и аналогичны пластикам на основе ароматических полиимидов [2]. Способность к прессованию и повышенная эластичность, по-видимому, обусловлены неплоской структурой диангидридного фрагмента полимерной цепочки, что придает ей дополнительную гибкость и растворимость. Введение групп $-\text{CH}_2-$ в структуру амидного фрагмента понижает, однако, термическую стабильность полимера. Об этом свидетельствуют данные ТГА, приведенные в таблице, а также изменение деформационно-прочностных показателей в ходе теплового старения при 400° (рис. 2).

Авторы выражают благодарность Б. А. Болотову за помощь в проведении экспериментов по гидрированию пиromеллитового диангидрида.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воложин А. И., Прокопчук Н. Р., Крутъко Э. Т., Коржавин Л. Н., Бронников С. В. Синтез и исследование свойств растворимых циклоалифатических полиимидов.— Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1885.
2. Адррова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полиимиды — новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968, с. 128, 169.
3. Кудрявцев В. В., Рудаков А. П., Котон М. М., Молдовский Б. Л., Баталин О. Е., Рубинштейн Э. И. Пластичные массы на основе полиаримидов 1,2,3,4-мезо-бутан- и 1,2,3,4-*цис,цис,цис,цис*-цикlopентантетракарбоновых кислот.— Ж. прикл. химии, 1968, т. 41, № 8, с. 1825.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
15.VIII.1980

УДК 541.64:542.952

РАДИКАЛЬНАЯ ТРЕХМЕРНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИВИНИЛСУЛЬФИДА

Царик Л. Я., Эдельштейн О. А., Турчанинова Л. П.,
Амосова С. В.

В последнее время внимание исследователей привлекает дивинилсульфид (ДВС) как спивающий дивинильный сомономер [1, 2], использование которого позволяет получать спицкие полимеры, выгодно отличающиеся своими специфическими свойствами от известных спицких сополимеров дивинилбензола. Однако в цитированных работах детально не изучали процесс образования трехмерной структуры сополимеров ДВС. Цель данной работы — исследование сополимеризации ДВС с метилметакрилатом (ММА), стиролом, акрилонитрилом (АН) путем золь-гель-анализа продуктов сополимеризации, полученных в масле и растворах, и изучение состава и свойств полученных сополимеров.

ММА и стирол после удаления ингибитора и перегонки в вакууме очищали формополимеризацией для удаления следов перекисей и ингибиторов, после чего дегазировали и перемешивали в ампулы при давлении 0,1 Па. АН, инициатор ДАК и растворители (бензол, ацетон, диоксан, изоамиловый спирт (ИАС), нонан, гептан, толуол) очищали по известным методикам [3]. ДВС очищали многократной перегонкой (т. кип. 83° при 96·10³ Па). По данным хроматографического анализа, содержание мономеров составляло не менее 99,99%.

Реакционную ампулу с инициатором (1 вес. %) дегазировали, конденсировали в нее предварительно дегазированные ДВС и один из моновинильных сомономеров. Ампулу отпаявали и термостатировали при 60±0,1° в течение 48–50 ч. Полученные

сополимеры экстрагировали бензолом и ацетоном в течение 60 ч в аппарате Сокслетта. Гель высушивали до постоянного веса в вакууме; золь высаживали в этанол, промывали и сушили до постоянного веса в вакууме. Составы полученных сополимеров рассчитаны на основании данных элементного анализа на серу, углерод, водород. Наличие сополимера в золь-фракции установлено на основании данных по растворимости, степеням полимеризации, кривым турбидиметрического титрования. Сuspendционную сополимеризацию проводили по методике работы [3]. Окислительно-восстановительную емкость определяли по реакции с хлорным железом. Количество восстановленного железа в отбираемых пробах фильтрата определяли титрованием перманганатом.

С увеличением содержания ДВС в исходной мономерной смеси происходит обогащение им как золь-, так и гель-фракций (табл. 1). Наиболее активно вступает ДВС в реакцию с ММА; сополимер с ММА обогащен звенями ДВС по сравнению с сополимерами с АН и стиролом, что хорошо

Таблица 1

Сополимеризация ДВС с моновинильными мономерами (M_1) в массе ([ДАК] = 1 вес.%, 60°, время реакции 48–50 ч)

Состав мономерной смеси, мол. %		Выход сополимера, вес. %		Содержание в сополимере, вес. %		Состав сополимера, вес. %		Степень набухания в бензоле, %
M_1	ДВС	золь	гель	золь	гель	ДВС в золе	ДВС в геле	
M_1—ММА								
98,6	1,4	14,8	84,0	0,85	0,5	1,7	1,5	1900
93,0	7,0	10,2	86,0	1,39	1,8	6,9	7,7	900
86,0	14,0	13,9	82,1	4,38	4,35	14,1	13,9	700
58,0	42,0	23,3	75,4	9,6	10,8	30,2	32,4	650
37,0	63,0	31,2	66,4	16,3	16,3	48,8	48,6	620
M_1 — стирол								
99,0	1,0	8,5	91,0	0,5	0,5	1,0	1,0	1400
96,0	4,0	4,1	95,4	1,2	1,5	3,7	5,1	640
87,0	13,0	3,0	96,7	3,1	2,8	11,0	9,5	450
69,0	31,0	14,2	85,0	6,3	7,0	20,8	21,7	270
58,0	42,0	47,2	52,4	12,5	11,7	40,2	35,6	435
M_1—АН								
99,0	1,0	4,8	83,0	Следы	0,5	—	1,0	200
76,4	25,6	2,8	76,2	»	7,8	—	21,0	140
70,5	29,5	4,1	66,2	»	8,2	—	22,1	120
31,7	68,3	16,2	49,8	20,0	22,4	53,8	60,0	100

согласуется с данными работы Прайса [4], в которой изучали сополимеризацию на малых глубинах превращения. При сравнении составов золь- и гель-фракций, соответствующих одной и той же исходной смеси (табл. 1), видно, что они приблизительно одинаковы по химическому составу. При увеличении содержания ДВС в исходной смеси во всех случаях происходит увеличение выхода растворимого золя. При исследовании ИК-спектров полученных растворимых сополимеров обнаружена полоса поглощения, соответствующая двойной связи, интенсивность которой очень невелика, что свидетельствует о малой остаточной ненасыщенности образовавшихся сополимеров. Эти данные противоречат предложенной в работе [4] гипотезе образования сополимера с «подвешенными» ненасыщенными группами, реакционная способность которых значительно меньше, чем реакционная способность кратных связей мономера.

В работе [5] исследован процесс гомополимеризации ДВС при 60° в массе и растворе в бензоле и представлены доказательства, что ДВС подвергается бициклической циклополимеризации, чем и объясняется растворимость образующихся сополимеров. Небольшая остаточная ненасыщенность отнесена авторами к моноциклическим структурным единицам. В реакциях же радикальной сополимеризации ДВС проявляет склонность как

к циклополимеризации, так и к реакциям спшивания. Можно предположить, что образующийся золь-сополимер содержит циклические структурные единицы, чем и объясняется его малая остаточная ненасыщенность.

При любом из изученных соотношений мономеров образуется нерастворимый сополимер трехмерной структуры. Наиболее ценными практическими свойствами обладает сополимер, полученный при концентрации ДВС в исходной смеси от 1 до 40 мол. %. Увеличение содержания звеньев ДВС

Таблица 2

Сополимеризация ДВС со стиролом в суспензии ($[ДАК] = 1$ вес. %, 60°)

Состав исходной смеси		растворитель	количество растворителя, % от суммы мономеров	Содержание звеньев ДВС в сополимере, вес. %	Выход сополимера, вес. %	Степень набухания, вес. %
соотношение мономеров, вес. %	стирол					
60	40	—	—	21,0	77,0	340
90	10	ИАС	25	6,6	98,4	440
90	10	»	50	—	94,4	690
90	10	»	100	6,9	83,4	750
75	25	»	25	14,9	91,1	550
75	25	»	50	—	79,1	700
75	25	»	100	15,5	58,5	850
75	25	»	150	—	21,6	1055
90	10	Нонан	25	6,7	94,9	600
90	10	»	50	—	87,7	825
90	10	»	100	—	73,5	880
75	25	»	25	14,5	83,6	510
75	25	»	25	15,9	77,6	800
75	25	»	100	9,6	59,8	720
75	25	»	150	14,3	58,0	590
83	17	Гептан	67	—	42,2	680
91	9	»	82	—	80,0	610
75	25	»	50	—	85,0	530
75	25	ИАС	117	Нерастворимый сополимер не образовался		
—	—	Толуол	33,25	То же		
75	25	ИАС	100	»		
—	—	Толуол	50	»		
75	25	Нонан	125	»		
75	25	Толуол	25	—	44,2	740

приводит к повышению плотности спшивки сополимера, о чем можно судить по данным набухания гелей в бензоле (табл. 1). Наибольшая степень набухания характерна для сополимеров с ММА, наименьшая — с АН. Различия в степени набухания образующихся сополимеров при одинаковом содержании дивинильного компонента обусловлены, по-видимому, природой моновинильного мономера. Наиболее жесткие сополимеры образуются при сополимеризации ДВС с АН, чем и объясняется их меньшее набухание.

Проведение сополимеризации со стиролом в присутствии растворителей, обычно применяемых при синтезе пористых сополимеров, увеличивает степень набухания образующихся гелей по сравнению с полимеризацией в массе (табл. 2). Увеличение содержания растворителя (ИАС и нонана) при одинаковом исходном соотношении мономеров сопровождается значительным повышением степени набухания. Изучение влияния природы растворителя на проницаемость образующихся гелей, которая непосредственно связана со степенью набухания геля, свидетельствует в пользу применения растворителей с более длинной углеводородной цепью.

При суспензионной сополимеризации ДВС с 40 мол. % стирола (табл. 2) получен спицкий сополимер, имеющий окислительно-восстановительную емкость по $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 6,9$ мг-экв/г.

При сравнении значений констант сополимеризации (ДВС — ММА: $r_1 = -0,12 \pm 0,05$; $r_2 = 0,8 \pm 0,05$; ДВС — стирол: $r_1 = 0,45 \pm 0,05$; $r_2 = 1,9 \pm 0,1$), со-

ставов и свойств образующихся сополимеров ДВС с аналогичными сополимерами простых виниловых эфиров [6, 7] и дивинилбензола [8] видно, что ДВС как спивающий агент занимает среднее положение между указанными соединениями, а не подобен дивиниловому эфиру, как указывалось в работе [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Царик Л. Я., Манцивода Г. П., Бронер Е. И., Калабина А. В., Амосова С. В., Трофимов Б. А. Синтез трехмерных сополимеров малеинового ангидрида и дивинилсульфида, сорбентов золота из солянокислых растворов.— Ж. прикл. химии, 1978, т. 51, № 3, с. 707.
2. А. с. 407893 (СССР). Способ получения дивинилсульфида и винилортанилсульфидов / Трофимов Б. А., Амосова С. В., Иванов М. В.— Опубл. в Б. И., 1974.
3. Торопцева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972, с. 60.
4. Scott C. E., Price C. S. Divinyl Sulfide; Copolymerization and Spectra.— J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, № 11, p. 2672.
5. Guaita M., Gamino G., Chiantore O., Trossarelli L. Free Radical Polymerization of Unconjugated Dienes.— Makromolek. Chem., 1971, B. 143, № 3517, S. 3.
6. Бабушкин Ю. Я. Влияние микрогетерогенной структуры полимеризата на кинетику трехмерной радикальной полимеризации системы дивинилбензол — стирол: Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: НИИ химических реактивов и особо чистых химических веществ, 1978, 154 с.
7. Царик Л. Я., Скобеева Н. И., Манцивода Г. П., Калабина А. В. Радикальная сополимеризация дивинилового эфира гидрохинона с моновинильными мономерами.— В кн.: IV Всесоюзная конференция по химии ацетиlena. Алма-Ата: 1972, т. 3, с. 29 (Тезисы докл.).
8. Хэм Д. Сополимеризация. М.: Химия, 1971, с. 486.

Иркутский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
18.VIII.1980

УДК 541(64+515)

О МЕХАНИЗМЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Клочихин В. Л., Пшежецкий С. Я., Славинская Н. А.,
Трахтенберг Л. И.

В работе [1] предложен туннельный механизм миграции свободных валентностей в полимерах. Показано, что предложенный механизм в целом хорошо описывает экспериментальные данные по рекомбинации свободных радикалов в ПЭ и ПП [2], в то время как традиционный подход приводит к аномальным значениям энергии активации и предэкспоненциального множителя. При обработке экспериментальных данных в работе [1] использовали выражение для константы скорости рекомбинации, которое несправедливо в области низких температур. Это привело, как отмечалось в работе [1], к завышенному значению жесткости связи радикал — молекула.

В данной работе изучена низкотемпературная рекомбинации свободных радикалов в ПЭ и дейтерированном полиэтилене (ДПЭ). Для обработки экспериментальных данных использованы выражения, полученные нами в результате более детального, чем в работе [1], рассмотрения механизма туннельного перехода атома водорода [3]. В работе [3] зависимость константы скорости туннельного перехода от температуры объясняна осцилляциями потенциального барьера при тепловых колебаниях радикала и молекулы. Чем выше температура, тем ближе могут подойти друг к другу радикал и молекула, тем, следовательно, больше вероятность туннельного перехода атома водорода от молекулы к радикалу.