

мера в процессе синтеза проводили в условиях, когда термодинамическое качество мономерных смесей как растворителей образующихся сополимеров близко, о чем свидетельствуют значения характеристических вязкостей ($[\eta]$) однородных и неоднородных сополимеров в соответствующих мономерных смесях, составляющих 0,89 и 0,83 дл/г соответственно.

В области II различия в значениях вязкости композиционно однородных и неоднородных сополимеров обусловлено не только влиянием растворяющей способности среды, ММ, но и возникновением конверсионной композиционной неоднородности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рябов А. В., Семчиков Ю. Д., Славницкая Н. Н. Докл. АН СССР, 1962, т. 145, № 4, с. 822.
2. Зубов В. П., Кабанов В. А. Успехи в области радикальной полимеризации.— В кн.: Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНИТИ, 1977, т. 9, с. 56.
3. Смирнова Л. А., Князева Т. Н., Семчиков Ю. Д., Модева Ш. И., Егорочкин А. Н., Калинина Г. С., Лютин Е. Т. Высокомолек. соед. А., 1980, т. 22, № 9, с. 2137.
4. Князева Т. Е., Дробова Е. И. Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1983, с. 33.
5. Камский Р. А., Емельянов Д. Н., Сметанина И. Е. Завод. лаб., 1981, № 6, с. 75.
6. Рябов А. В., Емельянов Д. Н. Завод. лаб., 1964, т. 30, № 6, с. 762.
7. Khan H. U., Bhargava G. S. Polymer Letters, 1980, v. 18, № 7, p. 465.
8. Мягченков В. А., Френкель С. Я. Успехи химии, 1962, т. 37, № 12, с. 2248.
9. Steiskal J., Kratochvil P. J. Appl. Polymer Sci., 1980, v. 25, № 3, p. 407.
10. Рябов С. А., Славницкая Н. Н., Зверева Е. Б., Шурев А. Ф., Семчиков Ю. Д. Докл. АН СССР, 1980, т. 253, № 1, с. 118.
11. Семчиков Ю. Д., Князева Т. Е., Смирнова Л. А., Баженова Н. Н., Славницкая Н. Н. Высокомолек. соед. Б., 1981, т. 23, № 7, с. 483.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
29.VII.1984

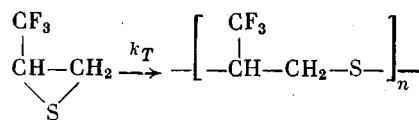
УДК 541.64:542.952

ПОЛИТРИФОРМЕТИЛЭТИЛЕНСУЛЬФИД И СШИТЬЕ ПОЛИМЕРЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

[Беккер Р. А.], Выгодский Я. С., Чурочкина Н. А.,
Попкова В. Я., Виноградова С. В., Кнуниянц И. Л.]

Известно, что полиалкиленсульфиды, получаемые полимеризацией тиранов с раскрытием цикла, обладают повышенной эластичностью, но не отличаются высокой термостойкостью [1]. Такие полимеры, как правило, не вулканизуются в отсутствие других гомо- или сополиалкиленов, содержащих в своем составе ненасыщенные группы, или без каких-либо специальных спивающих агентов, что ограничивает области их возможного применения [2]. Введение атомов фтора в макромолекулы полиалкиленсульфидов приводит к значительному повышению их термо- и хемостойкости [3, 4]. В связи с этим представлял интерес синтез полимеров, содержащих сульфидные группы в основной цепи и перфторалкильные в виде боковых радикалов. Для синтеза подобного полимера в настоящей работе в качестве мономера был использован трифторметилтиран [5]. Полимеризацией его удалось получить новый линейный вулканизующийся высокомолекулярный политрифторметилэтиленсульфид.

Указанный полимер получен анионной полимеризацией трифторметилтиирана в присутствии триэтиламина или пиридина в количестве 0,1–1,5 вес.%. При использовании триэтиламина реакция протекала в течение 2 ч при –10°; с пиридином – несколько медленнее (4 ч при 20°).



(η_{1a} полученного полимера 0,5–0,8 дL/g, $T_c = -10 \div -20^\circ$). Политрифторметилэтиленсульфид хорошо растворяется в ацетоне, диоксане, ТГФ, ДМФА и N-метилпирролидоне, не растворяется в воде, диэтиловом эфире, этаноле, гептане.

Из-за наличия в полимере электроноакцепторных CF_3 -групп можно предположить возможную атаку нуклеофилом, например амином, атома углерода в α -положении к CF_3 -группе. Использование полифункциональных соединений может привести к образованию спищих полимеров [3].

Как оказалось, под действием гекса-, окта- или декаметилендиамина политрифторметилэтиленсульфид вулканизуется при 50–60° сначала в растворе в ацетоне, а после испарения последнего в пленке при 100–110°. Образующийся спищый полимер не растворяется в органических растворителях, лишь набухает в них, его температура размягчения 40–70° (из термомеханической кривой: диаметр образца 4 мм, скорость нагревания 150 град/ч, нагрузка 0,08 МПа), температура начала потери веса 220–250° (ТГА на воздухе, скорость нагревания 5 град/мин). Пленка такого спищего полимера имеет прочность при растяжении 5–8 МПа, разрывное удлинение 160–200%.

Трифторметилтииран [5], гекса-, окта- и декаметилендиамин [6], триэтиламин и пиридин [7] очищали перегонкой.

Синтез политрифторметилэтиленсульфида. К 10 г (0,078 моля) трифторметилтиирана при –10° добавляли 0,05 г (0,0005 моля) триэтиламина и осуществляли реакцию при перемешивании 2 ч, затем без перемешивания при 20° еще 4 ч. Получали белую резиноподобную массу, которую прогревали 30 мин при 65–70° и остаточном давлении 133 Па для удаления не вступившего в реакцию трифторметилтиирана. Полимер переосаждали из ацетона в гептан и сушили в вакууме при 70–80°. Выход полимера 92%, η_{1a} при 25° в диоксане 0,8 дL/g (раствор 0,05 г полимера в 10,0 мл диоксана), $T_c = -20^\circ$.

Синтез спищего полимера. 2 г линейного полимера растворяли в 10 мл ацетона, добавляли 0,24 г (0,0022 моля) гексаметилендиамина и перемешивали в колбе магнитной мешалкой при 50–60° 30 мин; затем все содержимое колбы выливали в плоскодонную стеклянную чашку, смазанную тонким слоем смазки марки КВЗ, выдерживали 2 ч при 70–80°, затем 10 ч при 100–110°. Получали светло-коричневую эластичную пленку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зандер М. Успехи химии, 1968, т. 37, № 3, с. 434.
2. Коротнева Л. А., Белоносская Г. П. Успехи химии, 1972, т. 41, № 1, с. 150.
3. Уолл Л. Фторполимеры. М.: Мир, 1975.
4. Пономаренко В. А., Круковский С. П., Алыбина А. Ю. Фторсодержащие гетероцепочные полимеры. М.: Наука, 1973.
5. Беккер Р. А., Полкова В. Я., Кунянец И. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., № 7, 1983, с. 1688.
6. Мономеры для поликонденсации/Под ред. Стилла Дж., Кемпбелла Т. М.: Мир, 1976, с. 632.
7. Вайсбергер А., Проксгаузэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию
1.VIII.1984