

Таким образом, на величину χ сложным образом влияют несколько шричин, связанных с природой пластификатора, причем только энталпийная составляющая параметра взаимодействия может быть однозначно выражена через физико-химические константы пластификатора и полимера. Что касается величины χ_s , то относительно закономерностей ее изменения могут быть высказаны лишь некоторые общие соображения: введение в молекулу пластификатора специфически взаимодействующих с полимером групп приводит к уменьшению энтропии. Аналогичным образом влияет уменьшение энергетических барьеров внутреннего вращения. Наиболее благоприятной структурой с точки зрения увеличения энтропии при смешении является структура эфиров алифатических дикарбоновых кислот или фосфатов, содержащих два или три алкильных радикала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975. 248 с.
2. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.
3. Tompa H. Polymer Solutions. L.: Butterworths, 1956. 182 р.
4. Anagnostopoulos C. E., Coran A. Y., Gamrath H. R. J. Appl. Polymer Sci., 1960, v. 4, № 11, p. 181.
5. Несторов А. Е., Липатов Ю. С. Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев: Наук. думка, 1976. 128 с.
6. Ito R., Guillet G. E. Macromolecules, 1979, v. 12, № 6, p. 1163.
7. Супина В. Насадочные колонки в газовой хроматографии. М.: Мир, 1977. 256 с.
8. Барштейн Р. С. Дис. на соискание уч. ст. докт. техн. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1984.
9. Jasse B. Bull. Soc. Chim. France, 1968, № 3, p. 878.
10. Тагер А. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 4, с. 659.
11. Darby I. R., Touchette N. W., Sears K. Polymer Engng Sci., 1967, v. 7, № 4, p. 295.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
11.VI.1985

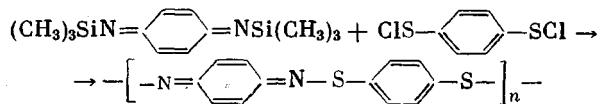
УДК 541.64 : 542.954

ПРЯМОЙ СИНТЕЗ ПОЛИАРИЛЕНТИОХИНОДИИМИДОВ ИЗ 1,4-ФЕНИЛЕНДИАМИНА И АРОМАТИЧЕСКИХ ДИСУЛЬФЕНИЛХЛОРИДОВ

Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арнаутов С. А.,
Антипов Б. Г.

В работе [1] описан ряд новых полиарилентиохинодиимидов (ПАТХД), синтезированных поликонденсацией 1,4-хинодиимиддихлорида с ароматическими дитиолами, которые представляют интерес для получения полупроводников [2].

Неплавкие и нерастворимые полимеры с тиохинодиимидными группами в цепи синтезированы также поликонденсацией N,N'-бис-(trimетилсилил)хинодиимида с 1,4-фенилендисульфенилхлоридом по схеме [2]



В настоящей работе для синтеза ПАТХД использовали реакцию поликонденсации 1,4-фенилендиамина (ФДА) с двухъядерными ароматическими дисульфенилхлоридами.

Получение и константы дитиофенолов описаны ранее [3]; технический ФДА кипятили с активированным углем и перекристаллизовывали из изопропилового спирта.

Синтез ПАТХД. В трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную мешалкой, капельной воронкой и вводом аргона, загружали 1,55 г (0,0049 моля) 4,4'-дисульфенилхлоридифенилсульфида, полученного пропусканием хлора через раствор соответствующего дитиофенола, 50 мл хлористого метилена. К образовавшемуся раствору при комнатной температуре добавляли по каплям раствор 0,53 г (0,0049 моля) ФДА и 0,91 мл (0,0098 моля) пиридина в 50 мл хлористого метилена. После окончания прикарпывания реакционную смесь выдерживали 1 ч при перемешивании. Выпавший в осадок полимер отфильтровывали, промывали на фильтре 200 мл метанола, 300 мл воды и сушили до постоянного веса. Выход 1,03 г (59,1% от теоретического на элементарное звено).

Аналогично получали другие полимеры, выход и свойства которых приведены в таблице. Дисульфидные связи идентифицировали по методике [4].

TGA полимеров проводили при нагревании на воздухе на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия) со скоростью 5 град/мин. ИК-спектры получали на приборе UR-20 в таблетках с КBr.

При проведении поликонденсации образующиеся продукты выпадают в виде осадка. По данным рентгенофазового анализа они представляют собой аморфные порошки кирпичного цвета, размягчающиеся, согласно термомеханическим испытаниям, при температурах 100–120°, за исключением полимера с дифениленовыми фрагментами (таблица, полимер 3). Полученные порошки имеют высокую термическую устойчивость: 10%-ные потери в весе по данным ТГА на воздухе наблюдаются при температурах от 400 до 450°. Продукты нерастворимы в галоидированных и ароматических углеводородах, но частично растворимы в ДМСО, ДМФА и других сильнополярных высококипящих растворителях. Пытаясь повысить растворимость ПАТХД, синтезировали сополимер, используя равновесовую смесь двух дисульфенилхлоридов (таблица, полимер 4), однако растворимость улучшилась незначительно.

По данным элементного анализа, содержание азота в продуктах несколько ниже, а серы — выше по сравнению с расчетными для элементарного звена ожидаемого полиарилентиохинодииимида. Качественным химическим анализом в продуктах обнаружены разнозвездные дисульфидные связи. Наличие в полимерах дисульфидных мостиков доказано также методом масс-спектрометрии. При сравнении масс-спектров полимера на основе дисульфенилхлоридифенилоксида и специально синтезированного из 4,4'-дитиолдифенилоксида полиарилендисульфида оказалось, что в обоих случаях характерна высокая интенсивность пиков ионов S_2^+ , S_4^+ , S_8^+ ,

Условия синтеза и некоторые свойства полиарилентиохинодииимидов

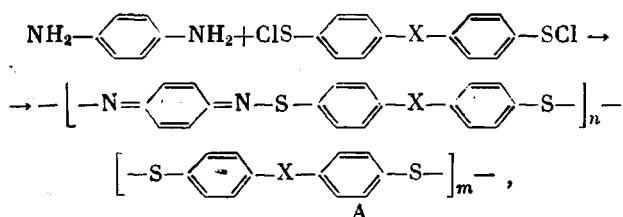
Полимер, №	Исходный дисульфенилхлорид	Выход *, %	T_0 размягч., °	Соотношение $n : m$ в формуле А	Элементный анализ (найдено/вычислено) **, %					Температура 10%-ной потери в веес
					C	H	S	N	Cl	
1	Cl-S-Ph-S-Ph-S-Cl	59,1	105	2 : 1	56,00 60,00	3,76 4,17	29,34 30,00	5,40 5,83	2,63 —	450
2	ClS-Ph-O-Ph-SCl	67,3	100	1 : 1	60,36 62,94	3,33 4,20	22,28 22,38	4,59 4,90	2,41 —	480
3	ClS-Ph-Ph-SCl	55,0	н/р	2 : 1	61,97 66,67	3,98 4,63	21,08 22,22	6,74 6,48	2,57 —	380
4	ClS-Ph-O-Ph-SCl : ClS-Ph-S-Ph-SCl = 1 : 1	48,3	120	Считали на элементарное звено ожидаемого сополимера	57,31 61,70	3,49 3,43	26,06 27,4	4,84 4,80	2,95 —	400

* От теоретического на элементарное звено полиарилентиохинодииимида.
** Вычислено с учетом приведенного соотношения $n : m$ в формуле А.

что является, очевидно, отличительным признаком полимеров с дисульфидными мостиками. ММ полимеров, оцененная по концевым атомам хлора, составляет $(3-5) \cdot 10^3$.

Данные ИК-спектроскопии подтверждают предполагаемую структуру ПАТХД. Хиноидные фрагменты полимеров характеризуются в спектре полосой 1640 см^{-1} . Сильная полоса 810 см^{-1} относится к неплоским деформационным колебаниям CH 1,4-дизамещенного ароматического кольца. К колебаниям γ_{CH} при двойной связи C=C хиноидной системы может быть отнесена полоса средней интенсивности 830 см^{-1} , наблюдавшаяся также в спектрах модельных N,N'-бис-(фенилтио)хинодиимида и 1,4-хинодиимиидихлорида. В спектрах есть полосы, характерные для ароматических фрагментов: 1390, 1480, 1600, 3020 и 3062 см^{-1} . Интенсивная полоса 1240 см^{-1} подтверждает наличие простой эфирной связи в полимере 2 (таблица).

Таким образом, полученные вещества представляют собой полиарилентиохинодиимииды с разнозвездными дисульфидными фрагментами в цепи, общую схему образования которых можно представить в виде



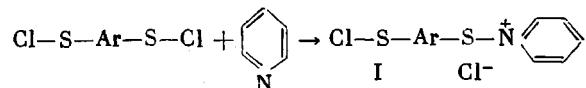
где $\text{X} = \text{C}_{\text{ap}}-\text{C}_{\text{ap}}$, O, S.

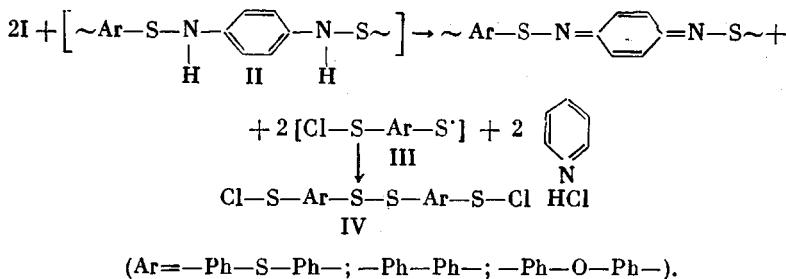
Соотношение тиохинодиимиидных и арилендисульфидных фрагментов в полимерах, исходя из данных элементного анализа, составляет от 2:1 до 1:1.

Другим подтверждением строения полученных продуктов служит тот факт, что свойства ПАТХД, полученных непосредственно из ФДА и дисульфенилхлоридов, практически аналогичны свойствам этих же полимеров, полученных из 1,4-хинодиимиидихлорида и дитиолов [1].

Заслуживает внимания механизм образования полимеров с хинодиимиидными фрагментами из ароматического диамина и дисульфенилхлорида. Исследованию механизма модельной реакции получения N,N'-бис-(фенилтио)хинодиимида, синтез которого описан в работе [5], посвящена работа [6]. Предложенная в ней схема в принципе верно отражает происходящие процессы и в случае получения полимеров. Однако при замене пиридина на триэтиламин получить полимер не удается. Этот результат аналогичен данным работы [7], в которой исследовали реакцию хлорангидридов с аминами и обнаружили, что пиридин обладает высокой катализической активностью, в то время как триэтиламин практически инертен. Кроме того, из литературы известно, что сульфенилхлориды могут взаимодействовать с пиридином с образованием тиопиридиниевых солей [8, 9].

Из отмеченного следует, что в случае получения ПАТХД окислителем образующегося промежуточно полиарилентиамина II является, по-видимому, не дисульфенилхлорид, а его тиопиридиниевая соль I и, следовательно, пиридин является и катализатором, и акцептором HCl. Причем при распаде соли I в процессе окисления тиоамина II генерируются тиильные радикалы III, которые рекомбинируют с образованием соответствующего четырехъядерного дисульфенилхлориддисульфида IV





Образующийся дисульфенилхлориддисульфид сохраняет способность участвовать в поликонденсации, что приводит к возникновению разновненности полимера и, в частности, к появлению дисульфидных связей. Этот же процесс окисления с образованием дисульфида ведет к быстрому убыванию концентрации дисульфенилхлорида, что в соответствии с правилом эквивалентности функциональных групп приводит к невысокой ММ полимеров.

Таким образом, разработан метод получения ПАТХД непосредственно из ароматического диамина и дисульфенилхлоридов, однако процесс сопровождается образованием разновненных дисульфидных связей в макромолекулах, что отражено в предложенном механизме поликонденсации.

ЛИТЕРАТУРА

- Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арнаутов С. А. Высокомолек. соед. Б, 1985, т. 27, № 9, с. 699.
- Scherer O. J., Wolmershauser G., Jotter R. Z. Naturforschung, 1982, B. 37, № 2, S. 432.
- Сергеев В. А., Неделькин В. И., Пискунова Е. М., Коган А. С. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 5, с. 340.
- Humphrey R. E., Hawkins J. M. Analyt. Chem., 1964, v. 36, № 9, p. 1812.
- Greenhalgh O. W., Shand C. A., Tomson R. H. J. Chem. Res. Synop., 1982, № 6, p. 138.
- Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арнаутов С. А., Прокофьев А. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1984, № 9, с. 2142.
- Литвиненко Л. М., Кириченко А. И. Докл. АН СССР, 1967, т. 176, № 1, с. 97.
- Goodman L., Kharasch N. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, № 24, p. 6541.
- Traynelis V. J., Rieck J. N. J. Organ. Chem., 1973, v. 38, № 25, p. 4334.

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

Поступила в редакцию
18.VI.1985

УДК 541.64 : 532.3

ТЕЧЕНИЕ РАСПЛАВОВ ТЕРМОПЛАСТОВ В КАНАЛАХ С ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ЕМКОСТЬЮ

Дубинский М. Б., Барштейн Г. Р., Сабсай О. Ю.,
Мжельский А. И., Фридман М. Л.

В работе рассмотрены особенности течения расплавов термопластов в каналах с промежуточной емкостью. Схема экспериментальной установки изображена на рисунке. Цель работы — выделить из общих потерь давления P_x вклад промежуточной емкости ΔP при течении в такой системе расплавов полимеров различной природы.