

тельную механическую нагрузку при стандартных испытаниях на прочность вдоль оси ленты, и тем самым увеличивающих значение этого механического показателя полимерного изделия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Баранов В. Г., Френкель С. Я., Кренев В. В. Физика твердого тела, 1975, т. 17, № 2, с. 550.
2. Barham P., Keller A. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1979, v. 17, № 7, p. 1011.
3. Баранов В. Г. Хим. волокна, 1977, № 3, с. 14.
4. Литвина Т. Г., Ельяшевич Г. К., Баранов В. Г. Высокомолек. соед. Б. 1982, т. 24, № 5, с. 387.
5. Магаев П. Н., Савицкий В. А., Баранов В. Г. В кн.: Научные и технологические основы получения высокопрочных и высокомодульных материалов из гибкоцепных полимеров. Л.: ОНПО «Пластполимер», 1982, с. 39.
6. Артемьев В. А., Дувакин В. А., Гольдман А. Я. В кн.: Научные и технологические основы получения высокопрочных и высокомодульных материалов из гибкоцепных полимеров. Л.: ОНПО «Пластполимер», 1982, с. 52.
7. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972, с. 15, 30, 50, 54.
8. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Щирец В. С., Озерин А. Н. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 1681.
9. Корчагин А. Г., Мартынов М. А., Цыганков С. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 12, с. 2529.
10. Kobayashi K., Nagasawa T. J. Macromol. Sci. B, 1970, v. 4, № 2, p. 331.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

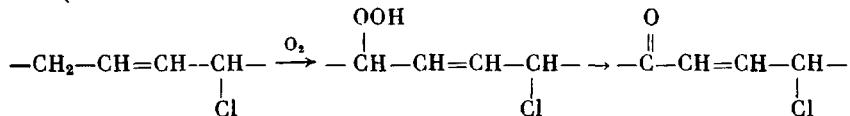
Поступила в редакцию  
3.X.1985

УДК 541.64:542.944

#### О ФОРМИРОВАНИИ КАРБОНИЛАЛЛИЛЬНЫХ ГРУППИРОВОК В ПОЛИВИНИЛХЛОРИДЕ

Минскер К. С., Колесов С. В., Янборисов В. М.,  
Абдразакова А. С., Берлин Ал. Ал., Заиков Г. Е.

Определяющий вклад карбонилаллильных ( $\alpha$ ,  $\beta$ -еноновых) группировок в инициирование термодеструкции ПВХ в настоящее время не вызывает сомнения [1, 2]. Однако до сих пор не решен вопрос о путях образования этих группировок в макромолекулах полимера. В частности, высказанное в соответствии с работой [3] предположение о возможном окислении метиленовых групп в аллильном положении к внутренним связям



подвергается сомнению [4] на основании следующих фактов: нагревание чистого ПВХ на воздухе при 353–373 К по крайней мере в течение 60–80 ч не приводит к изменению его термостабильности; концевые ненасыщенные группировки в макромолекулах ПВХ имеют и сохраняют при тепловой обработке неокисленную структуру; низкомолекулярные аналоги  $\beta$ -хлораллильных группировок в ПВХ устойчивы к автоокислению. Между тем известно [5], что карбонилаллильные группировки формируются при доступе кислорода уже в условиях полимеризации (~323 К), и особенно

интенсивно при сушке полимерного продукта (353–393 К). Имея в виду, во-первых, указанную автоокислительную стабильность чистого ПВХ в этих условиях и, во-вторых, наличие или образование *in situ* в полимерном продукте возбудителей радикальных реакций – инициаторов полимеризации [6] и перекисных соединений винилхлорида [7, 8], представляется важным исследовать возможность образования карбонилаллильных группировок в режиме инициированного окисления ПВХ.

В этом случае под действием сравнительно высокоактивных генераторов свободных радикалов, например дициклогексилпероксидикарбоната, окисление ПВХ протекает уже при 333 К, и содержание карбонильных группировок в полимере  $\bar{\gamma}_0$  заметно возрастает по сравнению с исходным

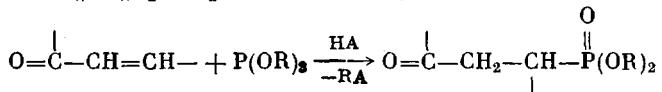
**Характеристики исходного и окисленных (воздух, 333 К) образцов ПВХ**

Концентрация инициатора, моль/моль ПВХ	$[\eta]$ , (дл/г) $\pm 1\%$				$\bar{\gamma}_0 \cdot 10^4$ , моль/моль ПВХ $\pm 20\%$			$v_{HCl} \cdot 10^4$ , моль HCl/моль ПВХ·с $\pm 10\%$
	после окисления	после гидролиза	после озонолиза	фосфоргидролиза	гидролиз	озонолиз	фосфоргидролиз	
Исходный ПВХ	1,23	1,13	1,13	1,22	1,13	1,13	0	0,88
1	1,10	1,01	1,02	1,10	1,33	1,17	0	1,16
5	1,13	1,02	1,02	1,14	1,56	1,56	0	1,40
10	1,18	1,04	—	—	1,84	—	—	1,22
20	1,19	1,03	—	—	2,11	—	—	1,86

*Примечание.* Длительность окисления во всех случаях 1,5 ч.

(таблица). Прирост  $\bar{\gamma}_0$  обнаруживается по увеличению депрессии характеристической вязкости полимера вследствие расщепления макромолекул после реакции щелочного гидролиза, свойственной  $\alpha, \beta$ -еноновым структурам [1].  $\beta$ -Хлораллильные группировки в исходном ПВХ отсутствовали. Их нет и в окисленном полимере, на что указывает количественное совпадение результатов параллельного определения содержания внутренних ненасыщенных группировок способами щелочного гидролиза и озонолиза (таблица).

$\alpha, \beta$ -Еноновая структура возникающих групп подтверждается независимо насыщением макроцепей (таблица) в результате протекания характерной реакции фосфорилирования ПВХ [1]



Симбатно увеличению содержания образующихся при инициированном окислении ПВХ карбонилаллильных группировок возрастает скорость реакции дегидрохлорирования полимера (рис. 1), подчиняясь известной линейной зависимости [1, 2]:  $v_{HCl} = v_c + k_{\text{п}} \bar{\gamma}_0$ , где  $v_c$  – скорость статистического дегидрохлорирования из нормальных винилхлоридных звеньев макроцепи,  $k_{\text{п}}$  – константа скорости элиминирования HCl из полиеновых последовательностей. При обработке экспериментальных данных (рис. 1) методом наименьших квадратов ( $r=0,88$ ) получены значения  $v_c \approx 10^{-7}$  моль HCl/моль ПВХ·с и  $k_{\text{п}} = (0,81 \pm 0,26) \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ , что согласуется с данными работ [1, 2]:  $v_c = 0,8 \cdot 10^{-7}$  моль HCl/моль ПВХ·с и  $k_{\text{п}} = 0,75 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ .

В реальных условиях получения и хранения полимера ускорять окисление ПВХ могут остатки инициирующей системы синтеза, содержание которых в полимерном продукте составляет  $10^{-6} - 10^{-5}$  моль/моль ПВХ [6]. Перекисные соединения могут образовываться и в процессе полимеризации винилхлорида в присутствии кислорода [7, 8] вследствие окис-

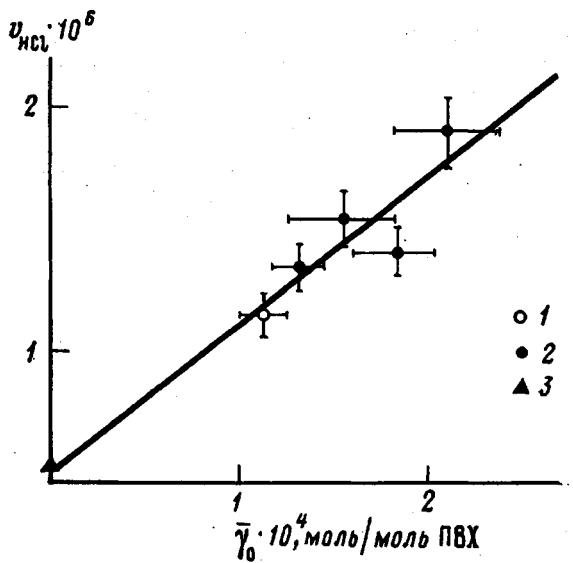


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость скорости дегидрохлорирования ПВХ (448 К,  $10^{-2}$  Па) от содержания карбонилалильных группировок в исходном (1) и окисленных (2) образцах полимера;  $\beta$  — скорость статистического элиминирования  $v_c$  HCl, прямая линия — аппроксимация экспериментальных данных (без точки 3). Здесь и на рис. 2  $v_{HCl}$  выражена в моль HCl/моль ПВХ·с

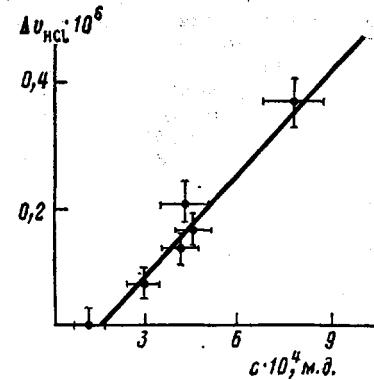


Рис. 2

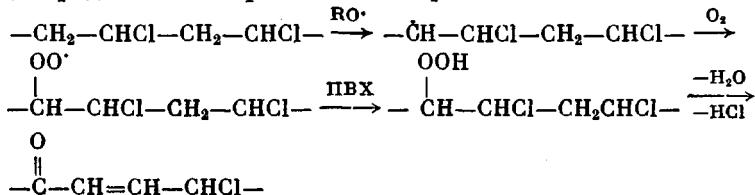
Рис. 2. Изменение скорости дегидрохлорирования (448 К,  $10^{-2}$  Па) промышленных образцов ПВХ в зависимости от расхода остаточного винилхлорида на стадии сушки полимера (373–423 К)

ления остаточного мономера в полимерном продукте, особенно в присутствии остатков инициаторов синтеза полимера. Возможность участия перекисей винилхлорида в инициированном окислении ПВХ подтверждается тем, что после экспозиции полимера, специально насыщенного винилхлоридом и содержащего  $3 \cdot 10^{-5}$  моль/моль ПВХ остатков инициатора синтеза, скорость термического дегидрохлорирования ПВХ возрастает на 20% (448 К,  $10^{-2}$  Па). Контрольное прогревание полимера, не содержащего винилхлорида не приводит к изменению термостабильности ПВХ.

Участие остаточного мономера в формировании лабильных группировок и снижении термостабильности ПВХ в условиях получения полимера подтверждается прямой связью между расходом остаточного винилхлорида на стадии сушки ПВХ (373–423 К) и изменением термостабильности (увеличением скорости дегидрохлорирования  $v_{HCl}$ ) полимерного продукта до и после сушки (рис. 2).

Таким образом, экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что карбонилаллильные группировки могут формироваться при инициированном окислении ПВХ под действием свободнорадикальных инициаторов и пероксидов винилхлорида.

При обсуждении конкретных направлений реакций образования карбонилалильных группировок при окислении ПВХ очевидно атака инициирующих радикалов направлена на нормальные ВХ звенья макроцепи.



или на более реакционноспособные группировки аномального строения, в частности места разветвлений макромолекул с подвижным атомом водорода при третичных углеродных атомах, содержание которых в ПВХ достаточно велико: хлорметильных — до  $10^{-2}$  моль/моль ПВХ [9].

Использовали сусpenзионный ПВХ марки С-70. Полимеризацию винилхлорида проводили в отсутствие антиоксиданта (18 ч, 326 К, инициатор ДАК (0,47 ммоль/моль мономера). Полимер сушили при комнатной температуре в вакууме (0,1 Па) до остаточной влажности  $\leq 0,1\%$ . Остатки инициатора полимеризации экстрагировали эфиром в аппарате Сокслета (24 ч) с последующей лиофильной сушкой полимера.

Инициированное окисление ПВХ проводили при 333 К (1,5 ч). В этих условиях практически не протекает реакция дегидрохлорирования полимера и образование полиеновых последовательностей (в противном случае возможно окисление полиеновых структур). В качестве инициатора окисления полимера использовали дициклогексилпероксидикарбонат (1–20 ммоль/моль ПВХ) с константой распада в ПВХ равной  $\approx 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  при 333 К, что обеспечивало практически полное разложение инициатора в условиях эксперимента. Инициатор вводили в ПВХ в растворе в эфире, затем растворитель удаляли сушкой под вакуумом (0,1 Па). Скорость распада инициатора в процессе окисления ПВХ контролировали методом хемилюминесценции [6].

Образцы ПВХ после окисления также очищали от следов инициатора экстракцией эфиром. Остаточное содержание инициатора и перекисей в исходном и окисленном ПВХ контролировали методами хемилюминесценции и иодометрии [10], и оно не превышало  $10^{-5}$  моль/моль ПВХ.

Измерение скорости дегидрохлорирования, озонирование и щелочной гидролиз проводили согласно работам [1, 2].

Вязкость растворов ПВХ измеряли в циклогексане при  $298 \pm 0,5$  К в вискозиметре Уббеледе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Минскер К. С., Колесов С. В., Янборисов В. М., Берлин А.л. А.л., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 5, с. 883.
2. Минскер К. С., Берлин А.л. А.л., Лисицкий В. В., Колесов С. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 32.
3. Onozuka M., Asahina M. J. Macromolec. Sci. C, 1969, v. 3, № 2, p. 235.
4. Braun D. Pure Appl. Chem., 1981, v. 53, № 2, p. 549.
5. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. 2-е изд. перераб. М.: Химия, 1979, с. 21.
6. Минскер К. С., Абдуллин М. И., Аблеев Р. И., Казаков В. П. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 8, с. 613.
7. Получение и свойства поливинилхлорида/Под ред. Зильбермана Е. Н. М.: Химия, 1968, с. 34.
8. Разуваев Г. А., Минскер К. С. Журн. общей химии, 1958, т. 28, № 4, с. 983.
9. Hjertberg T., Sorvik E. M. In: Degradation and Stabilization of PVC/Ed. by Owen E. D. L.—N. Y.: Elsevier Appl. Sci. Publishers Ltd., 1984, p. 21.
10. Губен-Вейл. Методы органической химии. М.: Химия, 1967, с. 574.

Башкирский государственный  
университет им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию  
3.Х.1985

УДК 541.64:542.954

## ПОЛИ(МАЛЕИНИМИД)ФЕНИЛЕНСУЛЬФИДЫ

Сергеев В. А., Неделькин В. И., Тимофеева Г. А.,  
Юферов Е. А., Бахмутов В. И., Юферов А. М., Ёрж Б. В.

Ранее термореактивные серосодержащие ПИ с улучшенными технологическими и эксплуатационными свойствами были получены полиприсоединением дитиофенолов с бисмалеинимидами [1–3], а также исходя из аминозамещенных полихлор(дифенилен)сульфидов и малеинового ангидрида (МА) [4, 5].