

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.X.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.

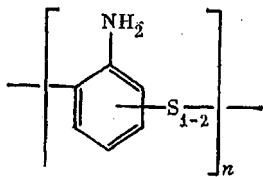
Ранее термореактивные серосодержащие ПИ с улучшенными технологическими и эксплуатационными свойствами были получены полиприсоединением дитиофенолов с бисмалеинимидами [1–3], а также исходя из аминозамещенных полихлор(дифенилен)сульфидов и малеинового ангидрида (МА) [4, 5].

Условия синтеза и свойства продуктов взаимодействия ПАФС с малениновым ангидридом

Поли- мер, №	Мольное соотноше- ние $\text{NH}_2 : \text{MA}$	Условия синтеза			Условия циклизации			Вы- ход, %	T° размягч	Содер- жание * NH_2 , %	Элементный анализ *, %				Время желати- низации 200°, с	Соотве- щущие группы ($a+b$) : с по дан- ным ПМР
		растворитель	T°	время, ч	катализатор	T°	время, ч				C	H	N	S		
1	1 : 2	Диоксан	50	1	CH_3COONa	50	4	97,7	120–140	Нет	55,83 57,31	2,24 2,38	6,19 6,68	20,62 18,34	60	8 : 1
2	2 : 1	»	50	1	CH_3COONa	50	4	80,5	100–130	2,8 4,7	55,81 56,67	3,93 2,95	6,26 8,27	21,09 22,66	30–40	2 : 4
3	9 : 1	»	50	1	CH_3COONa	50	4	70,5	110–130	5,2 10,5	55,78 55,89	3,73 3,63	8,97 10,18	21,09 27,44	255	3 : 1
4	1 : 2	ДМФА	40	2	CH_3COONi	60	2	91,2	110–120	Нет	50,79 57,31	3,08 2,38	5,67 6,68	23,14 18,34	85	8 : 1
5	1 : 2	МП	50	1	Нет	170–180	5	76,6	Разлагается >500	Нет	53,91 57,31	2,51 2,38	6,69 6,68	20,13 18,34	—	—
6	2 : 1	МП	50	1	Нет	170–180	5	64,0	Разлагается >500	3,0 4,7	54,32 56,67	3,59 2,95	8,94 8,27	22,84 22,66	—	—
7	9 : 1	МП	50	1	Нет	170–180	5	64,5	120–140	8,8 10,5	54,77 55,89	3,03 3,63	9,58 10,18	28,81 27,44	—	—

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

В настоящем сообщении для синтеза полимеров такого типа были использованы разработанные недавно и весьма доступные поли(амино)фенилсульфины (ПАФС) формулы

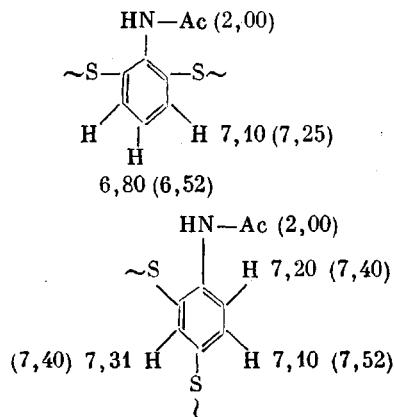


полученные прямой поликонденсацией анилина с серой [6, 7]. С целью придания низкоплавким и растворимым ПАФС термореактивных свойств проводили ацилирование аминогрупп МА в различных соотношениях (таблица) с последующей циклизацией полиамидокислот в ПИ аналогично методике [4]. При этом исходили из того, что при недостатке МА по отношению к аминогруппам образующиеся поли(малеинимид)фениленсульфины (ПМФС) будут содержать свободные группы NH_2 , способные к реакциям полиприсоединения по активированным двойным связям малеинимидных циклов при отверждении.

Полученные продукты ацилирования (таблица) представляют собой аморфные порошки коричневого цвета, растворимые в органических растворителях и размягчающиеся (по термомеханическим кривым) при 100–140°. В ИК-спектрах синтезированных соединений имеются полосы поглощения при 3480 и 3360 ($-\text{NH}_2$); 3100 (валентные $-\text{CH}=\text{CH}-$); 1710 (C=O имидного цикла); 1580, 1480 (скелетные $-\text{C}_6\text{H}_4-$); 1370–1390 (деформационные $-\text{CH}=\text{CH}-$); 1090 (валентные фенил – сера); 760, 830 и 860 cm^{-1} (валентные $-\text{C}_6\text{H}_4-$). Полоса же поглощения 1690 cm^{-1} относится, вероятно, к изоимидным структурам [8, 9] или к C=O амидных связей, образование которых возможно за счет ацилирования свободных аминогрупп уксусным ангидридом или вследствие неполной циклизации полиамидокислот.

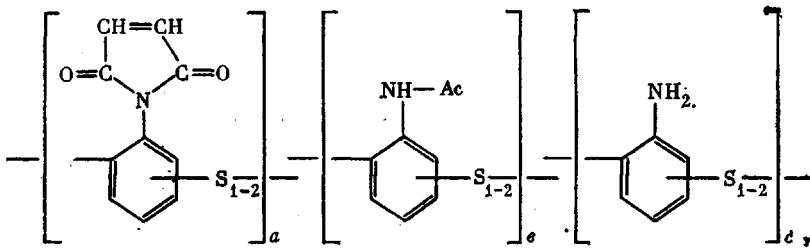
В спектрах ПМР высокого разрешения имеются широкие сигналы с $\delta=4,50$ и 10,0 м. д., а также сигнал с $\delta=2,00$ м. д., которые могут быть отнесены к протонам групп NH_2 и $\text{HN}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$. Сигнал с $\delta=6,37$ м. д. со-

ответствует CH -протонам малеинимидных циклов. Остальные сигналы с $\delta=7,40$, 7,25, 6,80 и 6,52 м. д. отвечают протонам ароматических колец, согласно расчетам химических сдвигов по известной инкрементной схеме (в скобках приведены расчетные данные) [10]



Спектры подтверждают наличие амидных связей в полимерах. Не исключено, что среди них могут находиться и незациклизованные амидокислотные группировки.

Анализ интегральных интенсивностей сигналов в ПМР-спектрах показывает, что соотношение замещенных и свободных аминогрупп в полимерах



где $\text{Ac} = \text{CH}_3\text{C}(=\text{O})-$ или $\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-$ составляет примерно $(a+b):c \approx (2-8):1$ (таблица).

Таким образом, при синтезе ПМФС методом катализитической циклизации полиамидокислот в присутствии ацетангирида происходит частичное ацилирование аминогрупп, и для снятия ацильной защиты необходима стадия омыления ацетамидных связей в щелочной среде. Однако в водной щелочи в условиях омыления малеинимидные циклы неустойчивы, и поэтому была предпринята попытка термической циклизации полиамидокислот без катализатора и дегидратирующего агента по аналогии с методикой [11]. Условия циклизации, выход и некоторые свойства полученных ПМФС приведены в таблице (полимеры 5–7). Синтезированные таким образом коричневые аморфные полимеры были полностью растворимы при комнатной температуре в ДМСО, ДМФА, N-метилпирролидоне (МП) и по ИК- и ПМР-спектрам были аналогичны ПМФС, полученным катализитической циклизацией. Однако по термомеханическим кривым образцы не размягчаются до температур $>400^\circ$, что обусловлено, вероятно, их структурированием в твердом состоянии в процессе испытания. В пользу этого свидетельствует тот факт, что после прогревания полимеров 5–7 (таблица) при 250° в течение 30 мин они становились нерастворимыми в органических растворителях.

При исследовании термопрерывистых свойств ПМФС, полученных катализитической циклизацией, установлено, что их структурирование начинается при температурах $>200^\circ$, о чем свидетельствуют экзотермические пики кривых ДТА с максимумом $\sim 250^\circ$. Следует отметить, что полученные ПМФС (независимо от выбранного соотношения малеинимидных циклов и свободных аминогрупп) отвечают в интервале 200–250°. Однако время их желатинизации возрастает при существенном увеличении доли свободных аминогрупп (полимеры 1–3, таблица) с одновременным ростом деформации на термомеханических кривых в области 200–350°. Сетчатые полиимиды, полученные после отверждения ПМФС (240° , 8 ч), обладают высокой термоокислительной устойчивостью. Так, температура 10%-ной потери в весях, по данным динамического ТГА на воздухе, составляет для полимеров 1–3 400, 420, 380° соответственно, что находится на уровне промышленных ПИ.

Температуру размягчения ПМФС находили из термомеханических кривых, снятых на таблетках диаметром 4,5 и высотой 2 мм; скорость нагревания 1 град/мин.

Гель-фракцию определяли экстракцией кипящим 1,4-диоксаном в аппарате Сокслета в течение 10 ч.

Содержание аминогрупп в полимерах находили ацилированием уксусным ангидридом по методике [12].

ПМР-спектры получали на спектрометре «Bruker WR-200 SY» в растворе ДМСО-Д₆; ИК-спектры – на приборе UR-20 в таблетках с КBr.

Динамический ТГА проводили на дериватографе МОМ (Венгрия); скорость нагревания на воздухе 5 град/мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арутюнян С. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 5, с. 391.
2. Сергеев В. А., Неделькин В. И. Acta Polymerica, 1982, B, 33, № 11, S. 647.
3. White J. E., Sciai M. D. Polymer, 1984, v. 25, № 6, p. 850.
4. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арутюнян С. С., Никитина Ю. В., Ливен А. В., Юнников В. В., Ерж Б. В. А. с. 867001 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1982, № 26, с. 316.
5. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арутюнян С. С., Ерж Б. В., Юнников В. В., Батенина Н. В. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 8, с. 1758.
6. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Тимофеева Г. А., Цыряпкин В. А., Юферов А. М., Кумсков В. Н., Колбина Н. А., Лукьянова Л. К., Аккуратова О. Л., Пугина З. И. А. с. 1102794 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1984, № 26, с. 59.
7. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Тимофеева Г. А., Бахмутов В. И., Юферов А. М., Цыряпкин В. А. Высокомолек. соед. Б, 1985, т. 27, № 10, с. 740.
8. Sauers C. K. J. Organ. Chem., 1969, v. 34, № 8, p. 2275.
9. Cotter R. J., Sauers C. K., Whelan J. M. J. Organ. Chem., 1961, v. 26, № 1, p. 10.
10. Ионин Б. И., Ершов Б. А., Кольцов А. И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. Л.: Химия, 1983, с. 272.
11. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арутюнян С. С., Ерж Б. В., Егоров А. М. А. с. 957547 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1985, № 33, с. 238.
12. Губен-Вейль. Методы органической химии. Методы анализа. М.: Госхимиздат, 1968, с. 674.

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

Поступила в редакцию
3.X.1985

Кемеровское научно-производственное
объединение «Карболит»

УДК 541.64:532.77.536.7:539.2

ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ И СТРУКТУРА РАСТВОРОВ АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ИСПОЛЬЗУЮЩИХСЯ ДЛЯ ФОРМОВАНИЯ ПОЛЫХ СЕЛЕКТИВНЫХ ВОЛОКОН

Андреева В. М., Будницкий Г. А., Тагер А. А.,
Шильникова Н. И., Бакунов В. А., Майборода Л. Ф.

Для разделения газовых и жидкых смесей широко используют полимерные мембранны в виде плоских пленок и полых волокон [1]. Для выбора оптимального состава исходного раствора и температуры формования волокна необходимо исследование фазового равновесия формуемых систем.

Цель настоящей работы – изучение фазовой диаграммы системы ацетат целлюлозы (АЦ) – ПЭГ – ДМАА, применяемой в практике для формования полого селективного волокна. Для построения диаграммы состояния трехкомпонентной системы изучали также фазовое равновесие бинарных систем.

Использовали АЦ с содержанием связанный уксусной кислоты 55% и $M=7 \cdot 10^3$. ПЭГ имел $M=1500$. ММ обоих полимеров определяли вискозиметрически, используя константы, предложенные в работах [2, 3]. ДМАА (ч.д.а.) очищали вакуумной перегонкой над гидридом лития.