

от уже рассмотренных систем стирол — МА, стирол — МАК и стирол — АН взаимное растворение компонентов сопровождается в данном случае выделением энергии, т. е. отрицательной энタルпии смешения во всей области составов. Такое кажущееся противоречие с общей классификацией диаграмм энталпия смешения — состав, данной авторами работы [3], можно объяснить только возникновением достаточно сильного межмолекулярного взаимодействия между разнородными компонентами системы. Энергия такого взаимодействия не только компенсирует энергию межмолекулярного взаимодействия в полярном компоненте, но и приводит к суммарной отрицательной энталпии смешения при образовании раствора.

Проведя качественное сравнение энталпий смешения изученных мономеров с характером протекания их сополимеризации, мы пришли к следующему заключению.

Во всех случаях системы, при сополимеризации которых наблюдается отклонение от классической теории радикальной сополимеризации, т. е. когда четко проявляется зависимость состава образующегося сополимера от его ММ, характеризуются положительной энталпийей смешения соответствующих мономеров. И, наоборот, системы, характеризующиеся отрицательной энталпийей смешения мономеров, всегда подчиняются классической теории радикальной сополимеризации.

Можно полагать, что это свойство общее и для других мономеров винилового ряда. Другими словами, диаграммы энталпия смешения — состав позволяют надежно прогнозировать характер реакций радикальной сополимеризации в том отношении, будет или не будет в данной системе проявляться взаимосвязь между составом и ММ образующегося сополимера при варьировании концентрации инициатора или передатчика цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семчиков Ю. Д., Смирнова Л. А., Князева Т. Е., Булгакова С. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 704.
2. Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф. Термохимия. М., 1966. С. 177.
3. Белоусов В. П., Морачевский А. Г. Энталпия смешения жидкостей. Л., 1970.

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

Поступила в редакцию
24.IX.1986

УДК 541.64:546.22:547.551

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ АНИЛИНА С СЕРОЙ В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ

Сергеев В. А., Неделькин В. И., Тимофеева Г. А.,
Юферов А. М.

Ранее прямой поликонденсацией анилина с серой в массе синтезированы низкоплавкие поли(амино)фениленсульфиды [1, 2], которые могут быть использованы для получения сетчатых полиэпоксидов [3], ПИ [4] и других типов полимеров.

Несмотря на доступность исходных соединений и простоту синтеза поли(амино)фениленсульфидов, определенные технологические трудности вызывает необходимость утилизации побочного продукта поликонденсации — сероводорода, который ранее поглощали в отдельном аппарате водным раствором NaOH [2].

С целью поглощения сероводорода непосредственно в реакционной массе в процессе синтеза полимера и связывания его в полезные продукты мы считали целесообразным исследовать поликонденсацию анилина с серой в присутствии окислов металлов. Из литературы было извест-

но о проведении синтеза 4,4'-диаминодифенилсульфида и дисульфида из анилина и серы в присутствии PbO при 120° [5]. Выделяющийся при этом сероводород связывался в устойчивый сульфид свинца.

Для изучения влияния природы окисла металла на поликонденсацию анилина с серой мы проводили реакцию в две стадии — первоначально при температуре кипения анилина 180° (первая стадия), а затем после его израсходования при 220° (вторая стадия). Были использованы следующие окислы металлов: CaO, ZnO, FeO, PbO, CdO и HgO. О влиянии окислов металлов на поликонденсацию судили по количеству выделившегося сероводорода на каждой стадии, сравнивая его с теоретически ожидаемым с учетом серы, содержащейся в полимере (таблица).

**Влияние окислов металлов на поликонденсацию анилина с серой
(Мольное соотношение 1 : 2)**

Окисел металла	Мольное соотношение анилин : MeO	Продолжительность первой стадии, ч	Количество выделившегося H ₂ S, мл			Количество связанныго H ₂ S, %	Выход полимера, % (от анилина)	T° размягч	Содержание серы в полимере, % (найдено/вычислено)	Значение x в формуле	Содержание NH ₂ -групп, %
			первая стадия	всего	теоретически *						
Нет	1 : 0	10	740	1590	1613	нет	72	60–90	29,43 29,64	1,20	10,2
CaO	1 : 1	10	570	1490	1613	7,6	79	40–60	29,76 29,64	1,20	9,6
ZnO	1 : 1	7	780	1300	2017	35,5	57	50–70	26,57 26,01	1,00	9,2
FeO	1 : 1	3	600	900	1100	18,8	74	90–110	33,52 33,77	1,45	10,4
PbO	1 : 0,1	5	860	1020	1200	15,0	41	90–120	32,94 32,64	1,40	9,8
CdO	1 : 0,1	5	1200	1400	1613	13,2	70	80–110	29,81 29,64	1,20	12,0
HgO	1 : 0,1	5	650	700	800	12,5	53	60–85	35,55 36,00	1,60	8,4
PbO	1 : 0,5	5	560	600	986	39,1	66	70–85	27,44 26,01	1,00	9,8

* Без учета содержания серы в полимере по данным элементного анализа.

Из таблицы следует, что окись кальция не оказывает существенного влияния на поликонденсацию анилина с серой, в то время как ZnO и FeO существенно сокращают продолжительность первой стадии процесса. При этом окисел связывает только часть выделившегося сероводорода (до 35,5%), а в неорганических продуктах реакции, по данным рентгеноструктурного анализа, содержатся как сульфид, так и исходный окисел цинка или железа. Еще большее ускоряющее действие на реакцию оказывают окиси кадмия, свинца и ртути, введение которых в эквимольном количестве в данных условиях невозможно из-за бурного протекания реакции и вскипания реакционной массы. При уменьшении же количества окисла в 10 раз продолжительность первой стадии сокращается вдвое по сравнению с некатализируемой реакцией и весь окисел превращается в сульфид соответствующего металла, что хорошо согласуется с данными по объему выделившегося сероводорода (таблица). Увеличение же количества PbO до 0,5 моля на 1 моль анилина ведет к повышению количества связанного сероводорода до 39,1%.

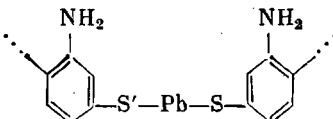
Из таблицы видно, что в отличие от некатализируемой реакции при введении окислов металлов в поликонденсацию анилина с серой основная часть сероводорода выделяется на первой стадии процесса, когда происходит образование промежуточных диаминодифенилсульфидов и дисуль-

фидов. Из этого следует, что окислы металлов катализируют реакцию прямого полисульфирования анилина серой, в результате которой образуются только низкомолекулярные продукты, а на реакцию непосредственно поликонденсации за счет дальнейшего превращения диаминодифенилсульфидов и полисульфидов на второй стадии процесса окислы металлов оказывают гораздо меньшее влияние. Об этом свидетельствует сравнительно низкий выход полимеров; кроме того, вязкостные характеристики (приведенная вязкость 0,04–0,06 дL/g), температура размягчения, растворимость и содержание аминогрупп в полимерах, полученных в присутствии окислов металлов, близки к аналогичным характеристикам поли(амино)фениленсульфидов, синтезированных в отсутствие катализаторов. ИК- и ЯМР-спектры обоих полимеров также аналогичны и свидетельствуют о наличии первичных аминогрупп, сульфидных связей, а также 1,2,4- и 1,2,6-трехзамещенных бензольных колец в полимерной цепи.

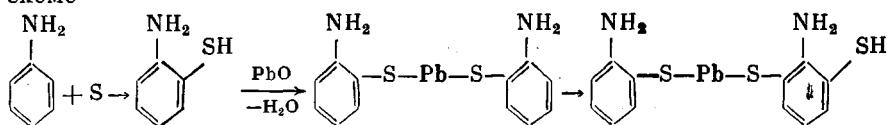
В то же время полимер, синтезированный с 0,5 моля PbO (таблица), после отделения от неорганической части и переосаждения представляет собой аморфный зеленый порошок, размягчающийся по термомеханическим кривым при 70–85°, но его деформация несколько не достигала 100% даже при 600°. На кривой динамического ТГА (нагревание на воздухе) этого полимера в области температур 100–400° наблюдается увеличение веса образца, что, как нами установлено [6], характерно для полиариленов, содержащих в основной цепи металлоксусульфидные группировки — Ar—S—Pb—S—Ar, которые окисляются кислородом воздуха. По данным элементного анализа, полученный в присутствии PbO полностью растворимый полимер содержал 0,73% Pb. В его низкочастотных ИК-спектрах, снятых в таблетках с KBr, содержатся полосы поглощения 336 и 383 см⁻¹, характерные для асимметричных колебаний связей S—Pb в полиариленметаллоксусульфидах [7], а также полоса 460 см⁻¹, характерная для колебания связей S—Ph.

Для более полной информации о химическом состоянии атомов свинца в поли(амино)фениленсульфиде был использован метод рентгеновской фотозелектронной спектроскопии (РФЭС). Положение максимума пика $4f_{7/2}$ электронов атомов свинца в полимере составило 139,2 эВ, что соответствует аналогичному пику в тиофеноляте свинца PhSPbSPh (энергия связи $E_{\text{св}}=138,8$ эВ), моделирующему металлоксусульфидные группировки. РФЭС-анализ реакционной массы показал, что PbO полностью превращается в PbS ($E_{\text{св}}=136,8$ эВ).

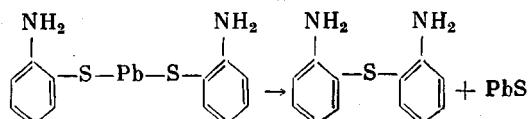
Таким образом, совокупность приведенных данных позволяет считать, что свинец в поли(амино)фениленсульфиде находится в виде группировок



Из этого следует, что ускоряющее действие окислов металлов на поликонденсацию анилина с серой может быть обусловлено промежуточным образованием группировок типа *бис*-(аминофенилтио)свинца и возможно по схеме



Тиофенолятные мостиковые связи могут термически распадаться в процессе синтеза по аналогии с тиофенолятом свинца по схеме



И часть сульфида свинца, вероятно, образуется по данному пути, не исключая прямого взаимодействия PbO с сероводородом.

Таким образом, использование окислов металлов при поликонденсации анилина с серой позволяет сократить количество выделившегося сероводорода, а образующиеся при этом мелкодисперсные сульфиды могут служить полезными наполнителями полимера при получении композиционных материалов. Это позволяет отнести разработанный процесс к новому типу получения композиционных материалов — поликонденсационному наполнению полимера, когда побочный продукт поликонденсации одновременно является наполнителем полимера.

Синтез поли(амино)фениленсульфида. В колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником с отводом H_2S загрузили 8,37 г (0,09 моля) свежеперегнанного анилина, 5,76 г (0,18 моля) мелкоизмельченной элементарной серы и 5,04 г (0,09 моля) CaO. Реакционную массу перемешивали при 184–185° до полного прекращения кипения анилина (10 ч), затем еще 26 ч при 220°. Получено 18,4 г продукта, который растворили в 50 мл диоксана. Неорганический осадок отфильтровали, экстрагировали 30 ч кипящим диоксаном, сушили до постоянного веса. Выход 5,5 г.

Фильтрат при перемешивании высадили в 600 мл охлажденного метанола, выпавший осадок промыли метанолом, высушили до постоянного веса при 30°. Выход полимера 9,2 г (79,0% от анилина). Количество выделившегося сероводорода замерили по объему вытесненной сероводородной воды в градуированном сосуде, герметично соединенном с реакционной колбой.

ИК-спектры сняты на приборе UR-20 в таблетках с КВр. Спектры ЯМР ^1H растворов полимеров в ДМСО- D_6 получены на спектрометре «Bruker WP-200» с фурье-преобразованием на частоте 200,13 МГц.

Содержание аминогрупп в полимере определяли ацилированием уксусным ангидридом по методике, описанной в работе [8]. Фотоэлектронные спектры получены на спектрометре XSAM-800 с использованием Mg-анода. В качестве внутреннего стандарта использовали пик 1S-электронов атомов углерода фенильного кольца ($E_{\text{cb}}=285$ эВ).

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Тимофеева Г. А., Цырлякин В. А., Юферов А. М., Кумсков В. Н., Колбина Н. А., Лукьянова Л. К., Аккуратова О. А., Пугина З. И. А. с. 1102794 СССР // Б. И. 1984. № 26. С. 59.
2. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Тимофеева Г. А., Бахмутов В. И., Юферов А. М., Цырлякин В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 10. С. 740.
3. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Тимофеева Г. А., Новиков В. У., Юферов А. М., Коcherгин Ю. С., Кобзева Т. И., Лапицкий В. А., Ерж Б. В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 11. С. 863.
4. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Тимофеева Г. А., Юферов Е. А., Бахмутов В. И., Юферов А. М., Ерж Б. В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 8. С. 602.
5. Meister O. // Berichte. 1869. В. 27. S. 2807.
6. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Павлова С. А., Журавлева И. В., Шевлякова Н. П. // Acta Polymerica. 1984. В. 35. № 4.
7. Шубина Е. С., Эпштейн Л. М., Кравцов Д. Н., Шевлякова Н. П., Павлова С. А., Грибкова П. Н., Неделькин В. И., Сергеев В. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 223.
8. Губен-Вейль. Методы органической химии. Методы анализа. М., 1968. С. 674.

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

Поступила в редакцию
25.IX.1986

УДК 541(64+183):539.2

ВЛИЯНИЕ ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ НА СОСТАВ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ ВО ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТКАХ

Липатов Ю. С., Семенович Г. М., Сергеева Л. М.,
Карабанова Л. В., Скиба С. И.

При исследовании адсорбции из многокомпонентных полимерных композиций нами экспериментально была установлена избирательная адсорбция одного из компонентов композиции на твердой поверхности, ведущая в дальнейшем, после окончания процесса формирования структуры, к не-