

4. Ерхимович И. Я. Современное состояние и проблемы статистической теории доменной структуры в полимерных системах. Препринт НЦБИ АН СССР Т-07930. Пущино, 1985.
5. Добрынин А. В., Ерхимович И. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 9.
6. de la Cruz M. O., Sanchez I. C. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 12. P. 2501.
7. Бирштейн Т. М., Жулина Е. В. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 11. С. 387.
8. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. 1. М., 1976.
9. Alexander S., Taque J. Mc. // Phys. Rev. Letters. 1978. V. 41. № 6. P. 702.
10. Бразовский С. А. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1975. Т. 68. № 1. С. 175.
11. Thomas E. L., David B. Alward, David J. Kinning // Macromolecules. 1986. V. 19. № 7. P. 2197.

Институт минералогии, геохимии  
и кристаллохимии редких элементов

Поступила в редакцию  
22.03.90

УДК 541(128+64)

© 1990 г. Широкова Л. А., Америк Ю. Б.

## МЕЖЦЕПНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНСУЛЬФИДА

Исследована вязкость растворов полипропиленсульфида в присутствии карбоната и аллилмеркаптида кадмия, а также методом Мортона. Обнаружено наличие реакций каталитической деструкции и межцепного обмена между макромолекулами. Показана возможность получения блок-сополимеров политирианов путем реализации этих реакций.

Наличие атомов серы и концевых тиольных групп в макромолекулах политирианов обуславливает их относительно высокую реакционноспособность в различных химических реакциях [1]. Вследствие этого интенсивно протекают обменные реакции между макромолекулами серосодержащих полимеров как по активным концам, так и с разрывом основных цепей.

Наличие подобных реакций открывает возможности модификации гетероцепочных полимеров и получения материалов с заданным комплексом свойств.

Сведения о вторичных реакциях, протекающих одновременно с основной реакцией полимеризации, позволяют интерпретировать необычные зависимости, наблюдаемые при исследовании закономерностей процесса.

В настоящей работе изучены реакции межцепного обмена и каталитической деструкции при полимеризации пропиленсульфида в присутствии соединений кадмия — карбоната кадмия ( $CdCO_3$ ) и аллилмеркаптида кадмия [ $Cd(SCH_2CH=CH_2)_2$ ].

Полимеризацию пропиленсульфида и этиленсульфида и подготовку катализатора осуществляли по методике, описанной ранее [2].

Мономеры непосредственно перед полимеризацией переконденсировали на вакуумной установке с  $CaH_2$ .

Этиленсульфид синтезировали по методике Браза [3] (х.ч., т. кип.: 53–55°/100 кПа;  $d_{4}^{15}=1,019$ ;  $n_D^{20}=1,4940$ ).

Пропиленсульфид получен по методу Лутца [4] (х.ч., т. кип.: 74–76°/100,2 кПа;  $d_{4}^{10}=0,956$ ;  $n_D^{20}=1,4753$ ).

Аллилмеркаптид кадмия синтезировали из ацетата кадмия и аллилмеркаптана [5].

Кинетические кривые полимеризации пропиленсульфида в растворе получены в дилатометре, а в массе мономера — в реакторе, снабженном магнитной мешалкой.

После проведения полимеризации и каталитической деструкции полипропиленсульфида непрореагировавший катализатор отделяли от раствора полимера на центрифуге со скоростью вращения 7–8000 об/мин. Г'астров выливали в подкисленный уксусной кислотой и охлажденный

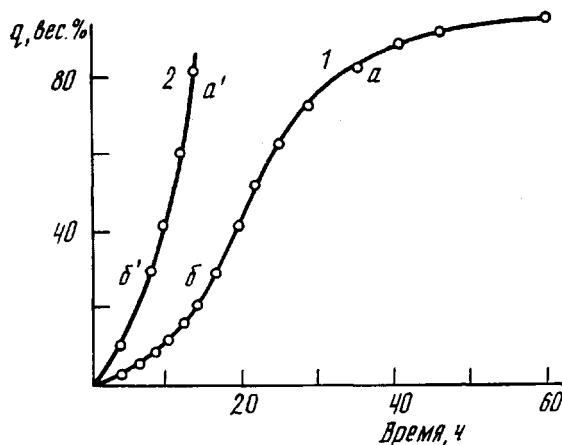


Рис. 1. Влияние присутствия полипропиленсульфида на полимеризацию пропиленсульфида. 1 – без полимера; 2 – в присутствии 10% полимера;  $[CdCO_3] = 2,0$  вес.% на мономер, весовое отношение вода : мономер = 0,5; температура 25°.  $a - [\eta] = 1,3$  дл/г;  $a' - [\eta] = 0,38$  дл/г;  $b - [\eta] = 0,48$  дл/г;  $b' - [\eta] = 0,23$  дл/г

до 0° метанол. Выпавший осадок полимера сушили в вакууме при 35–40°.

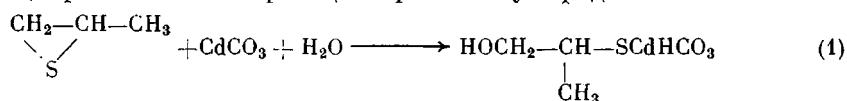
Элементный анализ полипропиленсульфида. Найдено, %: S 42,71; C 48,68; H 7,76; зола 0,90. Вычислено, %: S 43,20, C 48,70; H 8,11.

Характеристическую вязкость полипропиленсульфида определяли в растворе в бензоле при 25° в вискозиметре Уббелоде [6].

Установлено, что при полимеризации пропиленсульфида в присутствии карбоната кадмия добавление в реакционную среду полипропиленсульфида оказывает влияние на кинетические закономерности процесса. Наблюдается уменьшение индукционного периода, возрастание скорости полимеризации и понижение ММ образующегося полимера (рис. 1). Очевидно, происходит деструкция добавляемого полимера под действием карбоната кадмия или других активных частиц с разрывом связи С–S. Разрыв связи в полимере идентичен разрыву связи в мономере. Образующиеся осколки макромолекул имеют меньшую ММ, чем исходный добавленный в систему полимер. Один из образующихся осколков имеет активный центр на конце цепи.

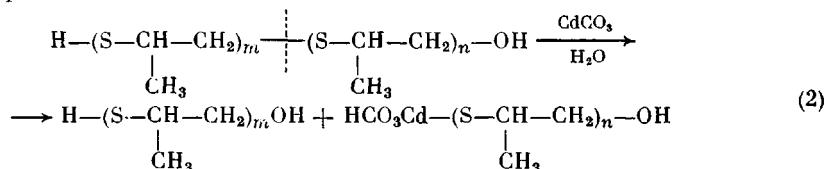
Суммарный процесс инициирования включает две стадии.

#### 1. Инициирование полимеризации пропиленсульфида



В результате реакции (1) образуются малоактивные и малорастворимые меркаптиды кадмия.

#### 2. Каталитическая деструкция полипропиленсульфида под действием катализатора



В результате реакции (2) при достаточно высоких значениях  $n$  образуются растворимые меркаптиды кадмия, активность которого существенно выше.

Природа активных центров, образующихся в процессе инициирования полимеризации и деструкции полимера по схемам (1) и (2), одинакова.

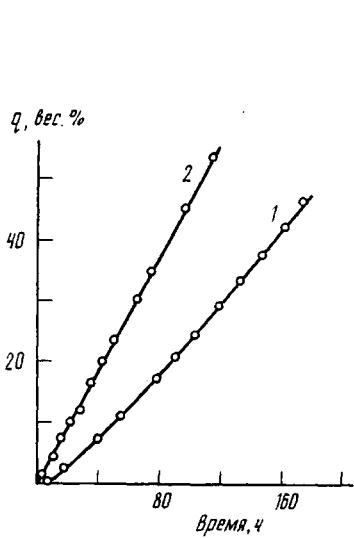


Рис. 2

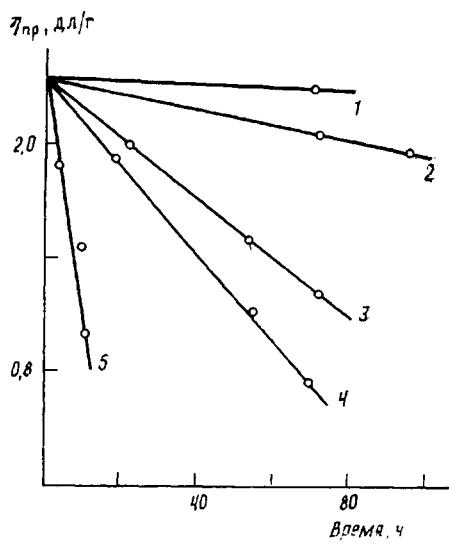


Рис. 3

Рис. 2. Влияние присутствия «живого» полипропиленсульфида на полимеризацию пропиленсульфида: 1 – без полимера; 2 – в присутствии 10% полимера;  $[CdCO_3] = 2,0\%$  на мономер, весовое отношение вода : мономер = 0,5; температура 40°; полимеризация в растворе в бензole,  $[M] = 1,0$  моль/л

Рис. 3. Изменение характеристической вязкости полипропиленсульфида при выдергивании его раствора с катализаторами. 1 – без катализатора, 35°; 2 – с 5%  $Cd \cdot (SCH_2CH=CH_2)_2$ , 20°; 3 – с 5%  $CdCO_3$ , 35°; 4 – с 5%  $Cd(SCH_2CH=CH_2)_2$ , 35°; 5 – с 5%  $Cd(SCH_2CH=CH_2)_2$ , аргон, 60°. Концентрация раствора полимера 0,6 г/дл, растворитель – бензол

В присутствии полипропиленсульфида доля активных центров, минуящих стадию низкой растворимости, возрастает, что, вероятно, является причиной ускорения процесса.

При добавлении в систему «живого» полипропиленсульфида наблюдается вырождение индукционного периода вследствие эффективного инициирования полимеризации «живыми» макромолекулами полимера (рис. 2).

Следует отметить, что в случае инициатора, растворяющегося в процессе полимеризации, например аллилмеркаптида кадмия, ускоряющего влияния полимера на процесс не наблюдается. Это обусловлено сопоставимыми активностями реакционных центров, формирующихся при взаимодействии с мономером и вводимым полимером.

При обработке полипропиленсульфида соединениями кадмия уменьшается характеристическая вязкость полимера (рис. 3). Это связано с деструкцией полипропиленсульфида под действием катализатора с образованием активных центров.

При введении этиленсульфида в раствор предварительно деструктированного (карбонатом или меркаптидом кадмия) полипропиленсульфида происходит быстрая полимеризация этиленсульфида с образованием сополимера. Выделенный сополимер растворим при комнатной температуре в бензоле, что свидетельствует об отсутствии гомополимера этиленсульфида, который, как известно, нерастворим в органических растворителях. О вхождении этиленсульфида в сополимер свидетельствует увеличение вязкости и массы выделенного полимера.

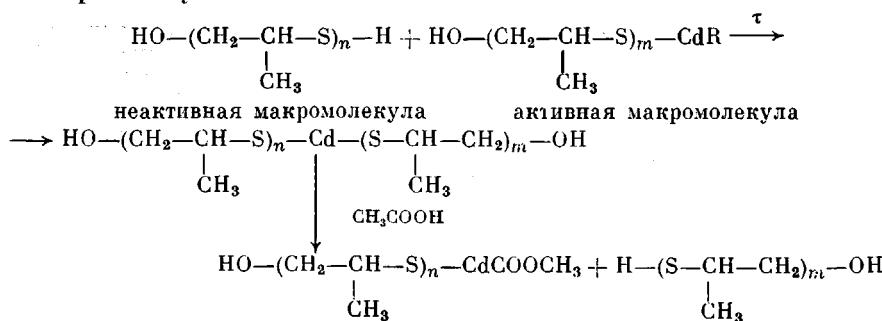
На термомеханической кривой сополимера наблюдаются два перехода в области температур, близких к температурным переходам гомополимеров этиленсульфида и пропиленсульфида (42 и 180°). Полученные данные свидетельствуют о блочном характере распределения звеньев про-

пиленсульфида и этиленсульфида в цепи, т. е. о получении блок-сополимера полипропиленсульфида — полиэтиленсульфида.

Образование блок-сополимеров наблюдали также при взаимодействии карбоната кадмия со смесью полиэтиленсульфида и полипропиленсульфида, что свидетельствует о протекании реакции межцепочечного обмена при смешении полимеров различной природы.

Кроме реакций деструкции полимера под действием катализаторов в случае гетероциклических полимеров возможны реакции обменного взаимодействия активного центра с неактивной макромолекулой [7]. Наличие подобных реакций можно установить, сравнивая время истечения растворов активного и обработанного агентом обрыва полимера, а также в сопоставлении времени истечения реакционного раствора непосредственно после полимеризации и через некоторое время [8].

Как видно из таблицы, при выдерживании реакционного раствора, отделенного от непрореагировавшего катализатора, приведенная вязкость увеличивается во времени. Возрастание приведенной вязкости связано, вероятно, с образованием цепей большей длины в результате протекания реакции межмолекулярного обмена макромолекул. Эту реакцию можно представить как взаимодействие активного растущего центра с неактивной макромолекулой по схеме



В результате происходит агрегирование полимерных цепей. Обработка конечного продукта кислотой приводит к уменьшению приведенной вяз-

## **Изменение приведенной вязкости реакционного раствора во времени (конверсия >90 %)**

Приведенная вязкость исходного раствора $\eta_{\text{пр}}^0$	Добавленный реагент	Время, ч	Приведенная вязкость через время $t$ $\eta_{\text{пр}}'$	$\frac{\eta_{\text{пр}}'}{\eta_{\text{пр}}^0}$
Катализатор – карбонат кадмия				
0,90	–	6,0	1,40	1,55
0,90	–	16,0	1,70	1,89
0,90	–	25,0	1,90	2,11
0,90	–	48,0	2,05	2,28
0,90	CH <sub>3</sub> COOH	0	0,89	0,99
1,40	CH <sub>3</sub> COOH	0	0,56	2,50 *
2,05	CH <sub>3</sub> COOH	0	0,48	4,27 *
Катализатор – аллилмеркаптид кадмия				
0,68	–	7,5	1,19	1,75
0,68	–	23,5	1,50	2,20
0,68	–	30,8	1,54	2,26
0,68	–	48,0	1,72	2,53
0,68	CH <sub>3</sub> COOH	0	0,68	1,0
1,72	CH <sub>3</sub> COOH	0	0,95	1,80 *

\* Обратное отношение  $-\eta_{\text{пр}}^0/\eta'_{\text{пр}}$ .

кости в несколько раз. Это свидетельствует о разрыве цепей и о том, что атомы кадмия находятся в основной цепи (таблица).

Действие кислоты на исходный полимер, полученный непосредственно после полимеризации, не приводит к понижению приведенной вязкости реакционного раствора, что подтверждает преимущественное расположение атомов кадмия на концах полимерной цепи, а также отсутствие ассоциации макромолекул в процессе полимеризации.

Явление межмолекулярного взаимодействия макромолекул наблюдается также в случае полимеризации пропиленсульфида под влиянием аллилмеркаптида кадмия (таблица).

Таким образом, процесс полимеризации пропиленсульфида под влиянием соединений кадмия осложняется двумя реакциями: межцепного обмена между макромолекулами различной активности и каталитической деструкции полимера. Если в реакционной смеси присутствует этиленсульфид, преобладает реакция разрыва напряженного мономерного трехчленного цикла с формированием макромолекул. После исчерпания мономера одновременно протекают реакции деструкции и обмена, в результате чего отношение  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  полимера практически не изменяется и составляет величину, близкую к двум.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ениколоян Н. С. // Химическая кинетика и цепные реакции. М.; Л. 1966. С. 431.
2. Amerik Y. B., Shirokova L. A., Toltschinsky I. M., Krentsel B. A. // Makromolek. Chem. 1984. В. 185. № 5. С. 899.
3. Браз Г. И. // Журн. общей химии. 1961. Т. 21. С. 688.
4. Searles S., Hays H. R., Lutz E. F. // J. Organ. Chem. 1962. V. 27. P. 2832.
5. Morgan D. R., Wragg R. T. // Makromolek. Chem. 1969. В. 125. № 2. С. 220.
6. Тагер А. А. // Физико-химия полимеров. М., 1963. 544 с.
7. Розенберг Б. А., Иржак В. И., Ениколоян Н. С. // Межцепной обмен в полимерах. М., 1975. 237 с.
8. Morton M., Kammereck R. F., Fetters L. J. // Brit. Polymer J. 1971. V. 3. № 3. P. 120.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию  
26.03.90

УДК 541.64:537.226

© 1990 г. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская,  
В. П. Шибаев

#### ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ ГРЕБНЕОБРАЗНОГО ПОЛИМЕРА С ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ

Исследовали релаксацию дипольной поляризации в растворах гребнеобразного полиоктадецилакриламида, для которого по данным ИК-спектров характерно образование внутримолекулярной структуры, обусловленной водородными связями. Для этого полимера с одной диэлектрически активной группой наблюдается несколько релаксационных процессов. Полученные экспериментальные данные позволяют сделать заключение о взаимосвязи механизма подвижности со структурной организацией в растворах полиоктадецилакриламида.

Исследование молекулярной подвижности в растворах гибкоцепных полимеров показало, что основными формами диэлектрического релаксационного поведения являются локальные процессы, связанные с движением отдельных полярных фрагментов полимерных цепей. Эти процессы характеризуются сравнительно малыми временами релаксации и энергией