

8. Dvoyashkin N. K., Skirda V. D., Maklakov A. I., Belousova M. V., Valiullin R. R. //
Appl. Magnetic Resonance. 1991. V. 2. № 1. P. 83.
9. Энциклопедия полимеров. Т. 2. М., 1974. С. 290.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
16.08.91

УДК 541.64

© 1992 г. Л. А. Широкова, Ю. Б. Америк, С. А. Слепцова

**СВОЙСТВА ГОМО- И СОПОЛИМЕРОВ ТИИРАНОВ,
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЭТИЛЕНСУЛЬФИДА
И ПРОПИЛЕНСУЛЬФИДА ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ПОД ВЛИЯНИЕМ КАРБОНАТА КАДМИЯ**

Методом ИК-спектроскопии исследован состав сополимеров этиленсульфида с пропиленсульфидом, полученных под влиянием карбоната кадмия в присутствии воды. Расчет состава производили по аналитическим полосам 1380 и 1430 см^{-1} с использованием ИК-спектров механических смесей гомополимеров. Показано удовлетворительное совпадение результатов, полученных ИК-спектроскопией и элементным анализом. С использованием уравнений Файнемана – Росса и Келена – Тюдеша вычислены относительные реакционные способности сомономеров в реакции сополимеризации, которые составляют величины $0,70 \pm 0,11$ и $2,06 \pm 0,06$ для пропиленсульфида и этиленсульфида соответственно.

Интерес исследователей к полимеризации серосодержащих гетероциклов, в частности к тиирарам, связан со свойствами образующихся полимеров. Прежде всего это повышенная термо- и химстойкость полимеров, содержащих моносульфидные связи в основной цепи, а также чувствительность к различным видам излучения. Ряд полимеров на основе тиираев используют в качестве герметиков, связующих, специальных защитных покрытий, спецкаучуков, а также фото- и электронорезистов [1–3]. Кроме того, атомы серы в гетероцикле вносят ряд особенностей в механизм инициирования и роста цепи полимера [4].

В настоящей работе изучены свойства гомо- и сополимеров этиленсульфида и пропиленсульфида и оценена реакционная способность мономеров в реакции сополимеризации под влиянием карбоната кадмия в водноорганической среде.

Гомополимеры (полиэтиленсульфид и полипропиленсульфид) получали полимеризацией соответствующих мономеров в среде бензола при 25–40° с начальной концентрацией мономера 5 моль/л в присутствии карбоната кадмия и воды по методике, описанной ранее [4]. Аналогично синтезировали сополимеры из смеси сомономеров.

Синтез мономеров осуществляли по методам Браза и Лутца, как описано ранее [4]. Характеристики мономеров приведены в статье [5].

ИК-спектры пленок или таблеток, приготовленных из полимеров, регистрировали на спектрофотометре UR-20. Скорость сканирования 150 $\text{см}^{-1}/\text{мин}$. Для исключения влияния сорбированной влаги образцы гомо- и сополимеров сушили в вакууме при 35° и остаточном давлении 2 кПа до постоянной массы. Высушенные образцы хранили в эксикаторе над свежепрокаленным хлористым кальцием.

Константы сополимеризации рассчитывали, используя уравнения Келена – Тюдеша [6] и Фейнемана – Росса [7] по методу наименьших квадратов.

Анализ серы проводили методом двойного сожжения на полуавтоматической установке [8].

Термомеханические свойства полимеров изучали на весах Каргина [9]. Таблетки прессовали при комнатной температуре (порошки) или при охлаждении жидким азотом под давлением 0,05 МПа. Скорость нагревания 1 град/мин. Нагрузка в зависимости от вида образца от 0,031 до 0,7 МПа.

Дифференциальный термический анализ проводили на дериватографе при нагревании на воздухе со скоростью 2–3 град/мин; навеска полимера 200 мг.

Полиэтиленсульфид и полипропиленсульфид по своим физическим свойствам резко отличаются друг от друга. Полиэтиленсульфид ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-$)_n – нерастворимый в обычных растворителях термопластичный высококристаллический полимер с $T_{\text{пл}}=202-210^\circ$. Он характеризуется относительно небольшим изменением деформации под нагрузкой с изменением температуры от -50 до $+190^\circ$ (рис. 1). Высокая температура размягчения и нерастворимость в значительной степени затрудняют переработку его в изделия. Следует отметить, что свойства полиэтиленсульфида не зависят от условий его получения.

Напротив, свойства полипропиленсульфида изменяются в зависимости от условий полимеризации: от используемого инициатора, температуры, соотношения компонентов в полимеризационной смеси. Рассмотрим свойства полипропиленсульфида, полученного в присутствии соединений кадмия.

Вязкие или жидкие продукты с характеристической вязкостью до 0,3 дL/g (бензол, 20°) получены при полимеризации в присутствии растворимых в воде или в органических растворителях инициаторов – различных солей кадмия и кадмийорганических соединений (CdCl_2 , $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CdR_2).

Полипропиленсульфид с характеристической вязкостью от 0,3 до 0,7 дL/g образуется под влиянием аллилмеркаптида кадмия. При температуре выше 30° получен аморфный полимер, при более низких температурах – кристаллический [10].

Под влиянием карбоната кадмия в присутствии воды во всех случаях формируются каучукоподобные продукты с характеристической вязкостью от 0,7 до 2,5, что соответствует молекулярной массе $M_n=(1-5)\cdot 10^5$.

Полипропиленсульфид с $[\eta]=0,3-2,5$ характеризуется температурой размягчения $40-55^\circ$. В области температур от -30 до $+40^\circ$ наблюдается высокоэластическое состояние полипропиленсульфида (рис. 1). Его термостабильность несколько ниже, чем термостабильность полиэтиленсульфида (рис. 2), что связано с наличием третичного атома углерода в цепи полипропиленсульфида и менее совершенной кристаллической решеткой. Полипропиленсульфид растворим в ряде органических растворителей: циклических эфирах, ароматических углеводородах, галогенсодержащих соединениях, ДМФА, ДМСО и др. Однако его использование в качестве конструкционного материала малоперспективно из-за низкой температуры плавления.

Сополимеры пропиленсульфида с этиленсульфидом могут представлять практический интерес, так как они сочетают свойства гомополимеров. В зависимости от состава свойства сополимеров изменяются от каучукоподобных до термопластичных материалов [11].

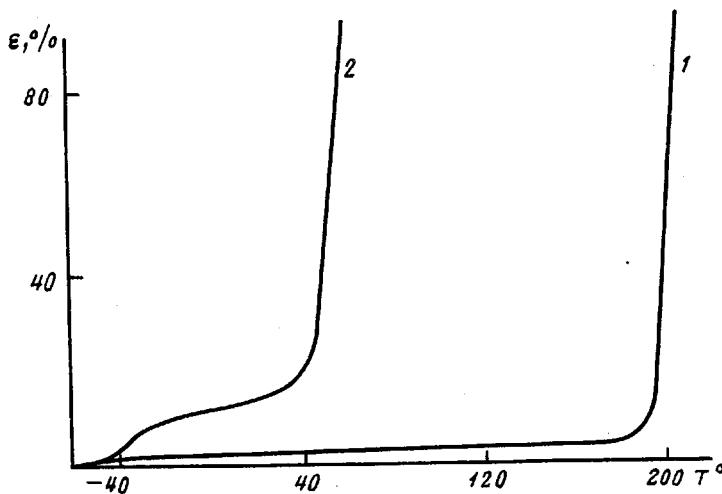


Рис. 1. Термомеханические кривые полиэтиленсульфида (1) и полипропиленсульфида (2)

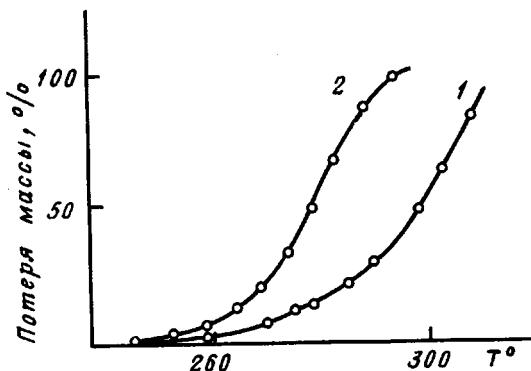


Рис. 2. Кривые ТГА полиэтиленсульфида (1) и полипропиленсульфида (2)

В работах по сополимеризации тиiranов подробно описаны условия синтеза, свойства полученных сополимеров и их возможное применение в технике, но ограничены сведения об относительной реакционной способности сомономеров, кинетических и других закономерностях сополимеризации. При сополимеризации тиiranов под влиянием $\text{AlEt}_3\text{-H}_2\text{O}$, натрийкарбазила определены ряды активностей пропиленсульфида, этиленсульфида и других тиiranов [12–14]. Данные об относительной активности тиiranов в реакции сополимеризации в присутствии карбоната кадмия в литературе отсутствуют. Ниже представлены экспериментальные результаты, полученные нами, о сополимеризации этиленсульфида с пропиленсульфидом под влиянием CdCO_3 .

При совместной полимеризации смеси этиленсульфида с пропиленсульфидом (до конверсии 5–7%) в зависимости от соотношения сомономеров образуются различные по растворимости продукты. При увеличении количества пропиленсульфида в мономерной смеси возрастает растворимость и уменьшается температура плавления продукта сополимеризации. Кривые турbidиметрического титрования растворимых образцов мономодальны. При соотношении пропиленсульфид : этиленсульфид < 0,7

Состав сополимеров этиленсульфида с пропиленсульфидом

Молярная доля звеньев пропиленсульфида в исходной смеси	Молярная доля звеньев пропиленсульфида в сополимере, найденная			
	по данным ИК-спектроскопии (D_{1380}/D_{1430})	по содержанию углерода	по содержанию серы	по элементному анализу (среднее)
0,28	0,17	0,14	0,16	0,15
0,33	0,20	0,20	0,20	0,20
0,44	0,34	0,35	0,36	0,35
0,54	0,41	0,42	0,38	0,40
0,71	0,63	0,60	0,68	0,64
0,84	0,77	0,79	0,73	0,76

образуются нерастворимые продукты с возрастающей температурой плавления (от 62 до 180°), отличающейся от температур плавления гомополимеров.

Исследованы ИК-спектры гомо- и сополимеров этиленсульфида и пропиленсульфида, механических смесей полиэтиленсульфида и полипропиленсульфида. В спектре полипропиленсульфида можно выделить колебания CH_2 -группы в области 1380 cm^{-1} , которые наблюдаются в спектрах продуктов сополимеризации в смесях гомополимеров и не обнаруживаются в спектре полиэтиленсульфида. Полоса 1430 cm^{-1} присутствует в спектрах полиэтиленсульфида, полипропиленсульфида и сополимеров и относится к колебаниям CH_2 -группы [15].

Исследование ИК-спектров полиэтиленсульфида и полипропиленсульфида различной степени кристалличности показало, что выбранные полосы нечувствительны к изменению длины блоков и кристалличности. Полоса, относящаяся к колебаниям CH_2 -группы, принята в качестве внутреннего стандарта.

Состав сополимеров рассчитывали по отношению оптических плотностей полос D_{1380}/D_{1430} с использованием калибровочной кривой состава смеси гомополимеров. Данные ИК-спектроскопии сопоставляли с данными элементного анализа. Расчет состава сополимеров различными методами показал удовлетворительное совпадение результатов (таблица).

Константы сополимеризации вычислены исходя из состава мономерной смеси и состава сополимера с помощью уравнений Келена – Тюдеша [6] и Файнемана – Росса [7]. Полученные значения констант сополимеризации (r_1 – для пропиленсульфида, r_2 – для этиленсульфида) представлены ниже.

Константа сополимеризации	r_1	r_2
По Файнеману – Россу	$0,70 \pm 0,11$	$2,06 \pm 0,06$
По Келену – Тюдешу	$0,72 \pm 0,13$	$1,91 \pm 0,26$

Значения констант сополимеризации свидетельствуют о том, что растущий конец полимерной цепи с несколько большей вероятностью при соединяет этиленсульфид, чем пропиленсульфид, что согласуется с данными, полученными по сополимеризации этиленсульфида с пропиленсульфидом в присутствии анионного инициатора – натрийкарбазила (пропиленсульфид $r_1=0,65$, этиленсульфид $r_2=1,90$) [14].

Полученные данные подтверждают высказанные ранее соображения об анионном механизме полимеризации этиленсульфида и пропиленсульфида под влиянием карбоната кадмия [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шляхтер Р. А., Новоселок Ф. Б. Синтетический каучук. Л., 1976. 552 с.
2. Широкова Л. А., Слепцова С. А., Америк Ю. Б. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 855.
3. Tanaka H., Kobayashi R., Komizu H. // Кабунси ромбунсю. 1980. Т. 37. № 4. С. 269.
4. Amerik Y. B., Shirokova L. A., Tolchinsky I. M., Krentsel B. A. // Makromol. Chem. 1984. В. 185. № 5. С. 899.
5. Широкова Л. А., Америк Ю. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 11. С. 857.
6. Kellen T., Tudos F. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1977. V. 15. № 12. P. 3047.
7. Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. Л. Физика и химия макромолекул. М.; Л., 1965. С. 262.
8. Волынский И. П. // Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1969. 397 с.
9. Практикум по высокомолекулярным соединениям/Под ред. В. А. Кабанова. М., 1985. С. 159.
10. Gouerin P., Boileau S., Sibura F., Sigwalt P. // Eur. Polym. J. 1980. V. 16. № 2. P. 121.
11. Широкова Л. А., Толчинский И. М. // Пласт. массы. 1973. № 2. С. 9.
12. Ito H., Sakai S., Ishii Y. // J. Chem. Soc. Jpn. 1968. V. 71. № 2. P. 288.
13. Boileau S., Borsali F. // Compt. Rend. 1969. V. 268. P. 590.
14. Dumas P., Spassky N., Sigwalt P. // Makromol. Chem. 1972. В. 156. С. 65.
15. Духант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. // Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. С. 213.

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчева
Российской Академии наук,
Москва

Поступила в редакцию
26.08.91

УДК 541.64:547.458.81:539.3

© 1992 г. М. Бахрамов, Н. В. Мягкова, Б. К. Давранов,
Р. Г. Жбанков, Р. Э. Тээяэр, Е. В. Королик,
С. П. Фирсов

СТРУКТУРА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОДВЕРГНУТОЙ УПРУГО-ДЕФОРМАЦИОННОМУ ИЗМЕЛЬЧЕНИЮ

Установлено, что изменения, наблюдаемые в образцах целлюлозы, подвергнутых упруго-деформационному измельчению, связаны с существенным уменьшением содержания высокоупорядоченных (кристаллических) областей. Повторное измельчение хлопкового линта не сопровождается сколько-нибудь значительным дальнейшим разрушением остаточных кристаллитов, а протекающие с течением времени процессы рекристаллизации не приводят к восстановлению порядка, идентичного исходному. Экспериментальные результаты могут свидетельствовать также о том, что образцы хлопкового линта, полученные указанным методом, характеризуются различием физической структуры, связанным прежде всего с изменением поворотных изомеров гидроксильных групп и обусловленной ими системы водородных связей. Других отличий конформационных состояний (групп CH_2OH в целом, поворотных изомеров циклов), характерных, в частности, для перехода целлюлозы I в целлюлозу II, не обнаружено.

В изучении свойств полимерных систем эффективно применяют такой метод, как ЯМР ^{13}C высокого разрешения в твердом теле (ВРТТ). В настоящей работе с помощью метода ЯМР ^{13}C ВРТТ исследована структура хлопкового линта, подвергнутого упруго-деформационному измельчению по методике [1].