

TO THE QUESTION OF THE SUPERMOLECULAR STRUCTURES  
OF CROSSLINKED HIGH-ELASTIC POLYMER

G. L. Slonimskii, K. A. Andrianov, A. A. Zhdanov, V. Yu. Levin,  
E. M. Belavtseva

S u m m a r y

It was discovered hitherto unknown type of network structure of high-elastic polymer consisting of globular formations connected into single system.

УДК 541.64+678.66

ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧНОГО ПОЛИФЕНИЛИЗОЦИАНАТА  
В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

Глубокоуважаемый редактор!

В литературе есть сведения о получении линейных стереорегулярных полизоцианатов при инициировании такими анионными катализаторами, как этиллитий или этилнатрий в различных растворителях [1], и при облучении  $\gamma$ -лучами в твердом состоянии [2].

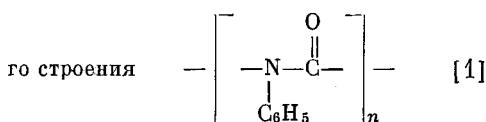
Нами впервые получен кристалличный полифенилизоцианат при электрохимическом инициировании полимеризации в диметилформамиде.

Инициирующие анионы образовывались в катодном пространстве в результате непосредственного электрохимического восстановления изоцианатной группы при электролизе растворов фенилизоцианата (т. кип.  $47^\circ / 9 \text{ мм}$ ;  $n_D^{23} 1,5321$ ) в диметилформамиде (т. кип.  $153^\circ$ ,  $n_D^{22,4} 1,4294$ ) в присутствии йодистого тетрабутиламмония.

Электролиз продолжается 8 час. при плотности тока  $0,1 \text{ ма} / \text{см}^2$  и температуре —  $58^\circ$ ; концентрация фенилизоцианата  $4,6 \text{ моль/л}$ .

В результате был получен нерастворимый в диметилформамиде белый полимер, частично покрывающий электрод, частично взвешенный в объеме раствора; выход полимера 10%. После экстракции ацетоном остается примерно 80% первоначального количества полимера.

Как элементарный состав (таблица), так и ИК-спектры полученного полимера соответствуют описанному в литературе линейному полифенилизоцианату следующе-



Элементарный состав полифенилизоцианата

Состав полимера, %	C	H	N
Полученного на электроде	69,55—69,3	4,35—4,46	11,97—11,82
Полученного в растворе	70,24—70,4	4,55—4,38	11,59—11,7
Вычисленный	70,58	4,2	11,76

Данные рентгеноструктурного анализа указывают на кристалличность полимера, полученного в объеме и на электроде, т. е. на его стереорегулярную структуру.

Кроме того, при электрохимическом инициировании получены полимеры из толуилендиизоцианата (т. кип.  $120^\circ / 10 \text{ мм}$ ,  $n_D^{25} 1,5666$ ) и гексаметилендиизоцианата (т. кип.  $141^\circ / 21 \text{ мм}$ ,  $n_D^{23} 1,4522$ ). Их свойства изучаются.

Поступило в редакцию  
14 II 1966

Г. С. Шаповал, Е. М. Скобец, Н. П. Маркова

## ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natte, J. Di Pietro, M. Cambini, Makromolek. Chem., **56**, 200, 1962.
2. H. Sobue, J. Tabata, M. Hiroaka, K. Oshima, J. Polymer Sci., **C4**, 943, 1963.

## PREPARATION OF CRYSTALLINE POLYPHENYLISOCYANATE IN DIMETHYLFORMAMIDE

G. S. Shapoval, E. M. Skobetz, N. P. Markova

### Summary

Crystalline isophenylisocyanate was obtained for the first time at electrochemical initiation in dimethylformamide. The polymer structure was confirmed by elementary analysis, IR-spectra and X-ray diagramms. By electrochemical way it were also obtained polymers from toluilene- and hexamethylenediisocyanates.

УДК 66.095.264

## О ПРИРОДЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Глубокоуважаемый редактор!

В работах [1, 2] установлено, что инициирование и рост цепи при полимеризации стирола на некоторых кационных катализаторах происходит не по ионному механизму.

Для выяснения роли ионов в процессах кационной полимеризации мы изучили полимеризацию стирола в нитрометане на кационных катализаторах  $TiCl_4$ ,  $SnCl_4$ ,  $HClO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$  методом электродиализа [3]. Опыты проводили в трехкамерном диализаторе, схема которого приведена на рисунке.

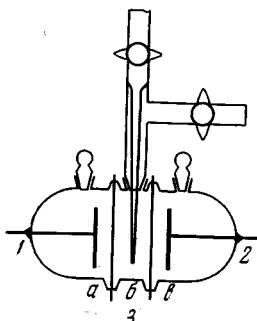


Схема электродиализатора:

1, 2 — платиновые электроды; а, б — камеры диализатора, разделенные целлофановыми мембранами 3

камере наблюдалась полимеризация стирола, когда через раствор протекал электрический ток, и электрод правой камеры *в* был заряжен отрицательно. Полимеризация стирола также протекала при добавлении трифенилхлорметана в камеру *б*, вместо камеры *а*, по ходу электродиализа при отрицательном электроде камеры *в*. Холостые опыты, проведенные без наложения поля или в отсутствие какого-либо компонента, дали отрицательные результаты.

В левую камеру *а* помещали раствор катализатора в нитрометане. В центральной камере *б* находился раствор стирола и перхлората аммония в нитрометане. В камере *в* помещали только раствор перхлората аммония в том же растворителе. Добавление  $NH_4ClO_4$  в камеры *б* и *в* было необходимо для того, чтобы обеспечить возможность обмена ионами между камерами диализатора. На электроды камер *а* и *в* подавали постоянное напряжение от 100 до 600 в. При этом через диализатор протекал ток (0,5—10 мА), но полимеризации стирола в центральной камере не наблюдалось, независимо от знака электрода в правой камере *в*. Это означало, что положительные ионы (возможно, сольватированные протоны), образующиеся в данных катализитических системах и переходящие под действием поля из левой камеры в центральную, не инициировали процесс полимеризации.

Затем были проведены опыты, в которых в левую камеру к раствору катализатора добавляли трифенилхлорметан или третичный бутиловый спирт, которые при взаимодействии с кислотами приводят к образованию стабильных карбкатионов. В этих экспериментах в центральной