

мерной) ориентации. К такой ориентации может привести лишь процесс, аналогичный процессу кристаллизации низкомолекулярных веществ и имеющий те особенности, которые обусловлены высоким молекулярным весом полимера.

Скорость передвижения метастабильной области внутрь полимера ограничена передвижением фронта диффузии, которое находится в степенной зависимости от времени. Линейный рост полимерной фазы находится в прямолинейной зависимости от времени [6]. В связи с этим высыпывание полимера может происходить по периодическому закону, что выражается в образовании структурных колец, которое более подробно будет рассмотрено в другом сообщении.

Выводы

На примере растворов полиакрилонитрила и ксантогената целлюлозы установлено явление направленного структурообразования при высыпывании полимера из раствора. Механизм явления рассматривается с точки зрения кинетики фазовых переходов.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
19 II 1968

ЛИТЕРАТУРА

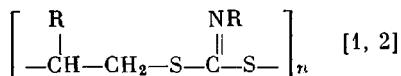
1. С. П. Папков, В. А. Каргин, З. А. Роговин, Ж. физ. химии, 10, 607, 1937; 12, 206, 1939.
2. С. П. Папков, Диссертация, 1966.
3. V. Gröbe, G. Mann, G. Duwe, Faserforsch. und Textiltechnik, 17, 142, 1966; 17, 315, 1966.
4. M. E. Epstein, A. J. Rosenthal, Text. Res. J., 36, 813, 1966.
5. H. Thiele, K. Plohnke, E. Brondt, G. Möll, Kolloid-Z., 182, 24, 1962; A. Gröbe, H. Rügge, R. Maron, H. Klare, Faserforsch. und Textiltechnik, 14, 447, 1963.
6. L. Mandelkern, SPE Journal, 15, 63, 1959.

УДК 66.095.26:678.664-13

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ α -ТИООКИСЕЙ С ИЗОТИОЦИАНАТАМИ

Ж. Д. Чернова, Г. П. Белоновская, Б. А. Долгоплоск

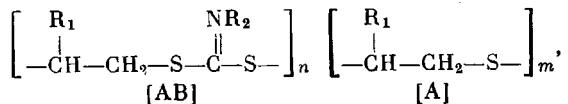
Известно, что под влиянием возбудителей анионного типа α -тиоокиси сополимеризуются с изотиоцианатами по механизму «живых цепей» с образованием сополимеров идеально чередующейся структуры



На примере сополимеризации этиленсульфида (A) с фенилизотиоцианатом (B) показано, что при эквимолекулярном соотношении мономеров при 20–35° в присутствии литийбутила или Na-нафталина в растворе в тетрагидрофуране достигается близкий к количественному выход чередующегося сополимера (AB). При избытке неспособного в условиях эксперимента к гомополимеризации изотиоцианата процесс образования чередующегося сополимера проходит количественно и в системе остается непрореагировавший изотиоцианат.

Следовало ожидать, что при недостатке изотиоцианата вначале должен образовываться сополимер (AB), а после завершения процесса сополиме-

ризации живые полимерные цепи должны инициировать гомополимеризацию α-тиоокиси с образованием блок-сополимера



где величины n и m регулируются составом исходной смеси. Для выяснения этого вопроса нами изучена сополимеризация фенилизотиоцианата с этиленсульфидом при избытке последнего.

Экспериментальная часть

Этиленсульфид (ЭС) синтезировали по методу Лутца [3], сушили гидридом кальция и переконденсировали в вакууме; т. кип. 54–55°, n_D 1,4948.

Чистота по данным хроматографического анализа 99,5–99,6%. Храли в атмосфере аргона при температуре ниже 0°.

Фенилизотиоцианат (ФИТ) (ГОСТ-218-51, чистый) сушили цеолитом и перегоняли в вакууме. Храли в аргоне.

Методика сополимеризации. В промытую сухим аргоном ампулу переконденсировали в вакууме ЭС и тетрагидрофуран. В токе аргона в ампулу вводили ФИТ и раствор литийбутила в гексане. Ампулу запаивали и помещали в термостат. Через определенный промежуток времени ампулу вскрывали. Содержимое ампулы обрабатывали метанолом, отделяли полимер, а из метанольного раствора выделяли 2-фенилимино-1,3-дитиолан, т. пл. 43–44°.

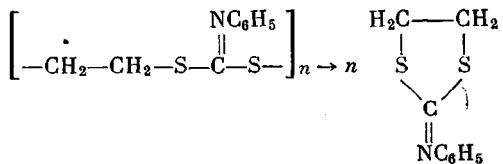
Найдено, %: С 55,15; Н 4,77; N 7,35; S 32,77; M (криоскопия) 196.
 $C_9H_9NS_2$. Вычислено, %: С 55,39; Н 4,62; N 7,18; S 32,82; M 195

Обработка полимера. Промытый метанолом полимер нагревали с хлорбензолом до 100°. Нерастворимый в горячем хлорбензоле полимер отфильтровывали, промывали метанолом и высушивали в вакууме до постоянного веса. Растворенный в хлорбензоле полимер осаждали метанолом и обрабатывали аналогичным образом. Полимер анализировали на содержание азота, по которому рассчитывали состав блок-сополимера.

Полимеризация ЭС в растворе сополимера ЭС с ФИТ. Процесс проводили в двухкамерных ампулах. В одну камеру помещали растворенный в тетрагидрофуране сополимер, в другую — ЭС, тетрагидрофуран и раствор литийбутила. Через два часа после начала инициирования (при отсутствии свободного литийбутила) перегородку в ампуле разбивали и растворы смешивали. Через определенный промежуток времени ампулу вскрывали и обрабатывали метанолом. Полимер промывали метанолом, сушили и анализировали на содержание азота, по которому рассчитывали состав блок-сополимера. Из метанольного раствора выделяли 2-фенилимино-1,3-дитиолан.

Обсуждение результатов

Как показано в таблице и на рисунке, вначале идет сополимеризация ЭС с ФИТ в чередующийся сополимер (АВ) (образцы 1, 2, 3, кривая 1 рисунка). После исчерпания ФИТ на живых полимерных цепях осуществляется процесс гомополимеризации ЭС с образованием кристаллического нерастворимого участка (А) блок-сополимера $(AB)_n[A]_n$. Параллельно с этим начинается разрушение сополимерного участка (АВ) в циклический 2-фенилимино-1,3-дитиолан (кривая 2 рисунка) по схеме:



С этого момента и до завершения процесса выделены блок-сополимеры с различными значениями n и m . В первом периоде (образец 4) образуется растворимый в хлорбензоле блок-сополимер с преобладанием участ-

ков сополимера (AB), где $n \gg m$. В ходе процесса полимеризации ЭС и одновременного распада сополимерного блока выделены растворимые и нерастворимые в хлорбензоле блок-сополимеры (образец 5) и далее — только нерастворимые в хлорбензоле блок-сополимеры со значительным преобладанием участка (A) (образец 6). В конце процесса отделен гомополимер ЭС с незначительным включением сополимерного участка (AB), и суммарный выход продуктов превращения близок к количественному.

Представлялось необходимым установить, под влиянием каких факторов происходит разрушение сополимерного участка.

В процессе сополимеризации, т. е. при наличии α -тиоокси и изотиоцианата, присутствуют два типа анионов — менее активный $\sim C(=NC_6H_5)S^{\ominus}Me^{\oplus}$ и более активный $\sim CH_2—CH_2S^{\ominus}Me^{\oplus}$, причем имеет место только процесс образования чередующегося сополимера.

Распад сополимерного участка, в условиях эксперимента, имеет место только при избытке ЭС, когда на конце цепи реакционный центр имеет структуру $\sim CH_2CH_2S^{\ominus}Me^{\oplus}$. Образование дитиолана наблюдается также при проведении процесса при незначительном избытке ЭС (3–5%) и при пониженной температуре (ниже 20°).

При избытке изотиоцианата, т. е. когда в конце процесса сополимеризации присутствует только малоактивный анион $\sim C(=NC_6H_5)S^{\ominus}$ при 20–35° процесс сополимеризации проходит до полного исчерпания ЭС, однако при повышении температуры до 50° и длительном прогревании также наблюдается медленно протекающий частичный распад сополимера с образованием дитиолана.

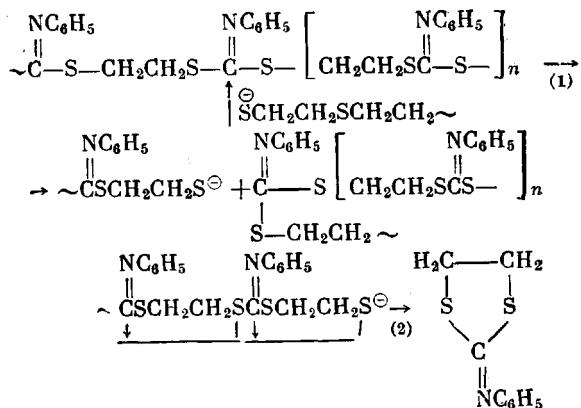
Сополимеризация ЭС (А) (75 мол. %) с ФИТ (В) (25 мол. %)
 $([LiC_4H_9] = 0,016 \text{ моль/л}, 35^\circ)$, блок-сополимер
 $[\sim CH_2CH_2SC(=NC_6H_5)S—]_n [\sim CH_2CH_2S \sim]_n$

Сополимер, №	Выход полимера, %	Выход дитиолана, %	Полимер						Общий выход продуктов реакции, %	
			растворимая фракция			нерастворимая фракция				
			выход, %	N, %	AB/A, мол. %	выход, %	N, %	AB/A, мол. %		
1	19	—	19	7.2	100AB	—	—	—	19	
2	29	—	29	7.1	100AB	—	—	—	29	
3	36	—	36	7.0	100AB	—	—	—	36	
4	50	6	50	6.5	86/14	—	—	—	56	
5	50	22	16	5.4	65/34	34	3.8	40/60	72	
6	59	40	—	—	—	59	1.7	16/84	99	
7	42	56	—	—	—	42	0.7	5/95	98	

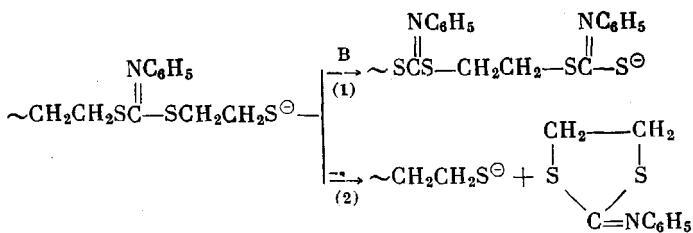
Примечание. Во всех случаях выход указан в вес. % к сумме мономеров. Теоретическое содержание N в сополимере [AB] 7,18%.

На основании изложенного представляется очевидным, что развитие процесса распада сополимерного участка идет под влиянием полимерного аниона $\sim CH_2CH_2SCH_2CH_2S^{\ominus}Li^{\oplus}$ и является результатом двух последова-

тельных реакций:



В первой стадии с участием более активного аниона протекает процесс передачи цепи с разрывом, сопровождающийся образованием такого же аниона в сополимерном участке цепи. В стадии (2) (в условиях отсутствия мономера В) протекает процесс распада с образованием дитиолана. Отсутствие распада при сополимеризации смесей, обогащенных компонентом В, по-видимому, обусловлено тем, что из двух конкурирующих реакций:



в основном протекает реакция (1), что связано с высокой активностью мономера В.

Прямыми доказательством реакции передачи цепи с последующей внутрицепной циклизацией является тот факт, что при проведении полимеризации ЭС в растворе «мертвого» сополимера происходит разрушение сополимера с образованием дитиолана с выходом $> 80\%$ и блок-сополимеров, состоящих преимущественно из участков полиэтиленсульфида.

Выводы

Изучена сополимеризация фенилизоцианата с этиленсульфидом при избытке последнего. Показано, что после исчерпания изотиоцианата наряду с процессом гомополимеризации этиленсульфида под влиянием аниона $\sim \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}^\ominus$ происходит разрушение сополимерного участка с образованием циклического дитиолана.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию:
19 II 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Этлис, А. П. Синеоков, Г. А. Разуваев, Химия гетероциклич. соед., 1967, № 2, 223.
2. Ж. Д. Чернова, Г. П. Белоновская, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 178, 376, 1968.
3. S. Searles, E. Lutz, J. Amer. Chem. Soc., 80, 3168, 1958.