

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XI

1969

№ 7

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 66.095.26:678.(55+86)-13

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ ОКИСЕЙ И ТИООКИСЕЙ В ПРИСУТСТВИИ ЭФИРАТА ФТОРИСТОГО БОРА И СТАБИЛЬНЫХ ОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Глубокоуважаемый редактор!

Изучение процесса сополимеризации циклических окисей с их серными аналогами представляет определенный интерес, так как по литературным данным [1, 2] введение в полиэфирную цепь небольшого количества тиоэфирных групп значительно повышает устойчивость полимера к окислению. В настоящее время в литературе отсутствуют какие-либо сообщения об изучении процесса сополимеризации и строении цепи сополимеров окисей и тиоокисей.

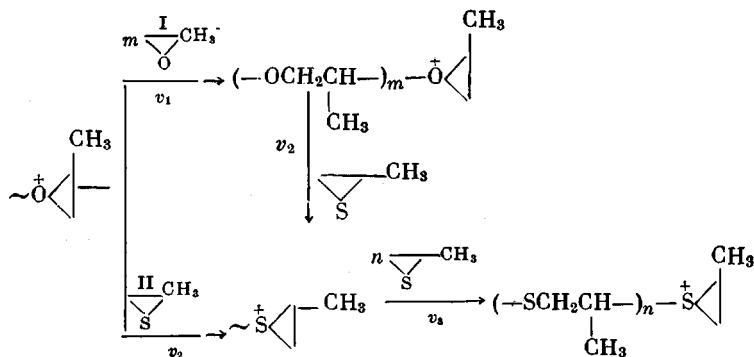
При изучении сополимеризации пропиленсульфида с окисью пропилена в растворе в метиленхлориде и нитроэтане под влиянием эфирата фтористого бора, триэтилоксониевой и триэтилсульфониевой солей нами показано, что параметры, обычно определяющие состав сополимеров гетероциклических соединений (основность, напряженность цикла), в данном случае не играют существенной роли.

Сополимеризация пропиленсульфида с окисью пропилена в широком интервале исходных концентраций мономеров в присутствии эфирата фтористого бора и триэтилоксониевой соли при 20° приводит к образованию блок-сополимера типа $(-\text{OCH}_2\text{CH}-)_m(-\text{SCH}_2\text{CH}-)_n$, обогащенного ме-



нее напряженной и менее основной тиоокисью ($n \gg m$).

Строение и состав цепи сополимера, формирующейся на ониевых стабильных ионах, определяется скоростями параллельно протекающих процессов I и II, необратимым переходом оксониевого иона в более стабильный сульфониевый и концентрационными факторами.



Так как $v_1 > v_2$, вначале образуется участок полиокиси и затем, после перехода оксониевого иона в сульфониевый со скоростью v_2 осуществляется гомополимеризация пропиленсульфида со скоростью v_3 .

Необратимый переход оксониевых ионов в сульфониевые доказан отсутствием гомополимеризации циклических окисей в присутствии триэтилсульфониевой соли $[(C_2H_5)_3S]^+BF_4^-$ и напряженного сульфониевого полимерного иона $\sim \overset{+}{S} \diagup \text{CH}_3$ и использован нами для синтеза блок-сополимеров заданного состава при инициировании полимеризации тиоокиси «живущими» полимерными оксониевыми ионами.

Поступило в редакцию
13 III 1969

Ю. П. Кузнецов, Г. П. Белоносская,
Б. А. Долгоплоск

ЛИТЕРАТУРА

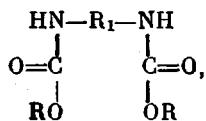
1. Пат. США, 2484370, 1949.
2. Франц. пат., 1406521.

УДК 541.64:675.664

ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОСПОСОБНЫЕ N, N-ЗАМЕЩЕННЫЕ УРЕТАНОВЫЕ ОЛИГОМЕРЫ

Глубокоуважаемый редактор!

Сополиконденсацией диуретанов общей формы:



где R — метил, этил, α -пропил, α -бутил, циклогексил и т. п. и $R_1 = (CH_2)_n$, с амидами ненасыщенных кислот и формальдегидом получены олигомеры, содержащие N,N-дизамещенные уретановые и амидные группы и реакционноспособные двойные связи. Реакцию проводили при перемешивании в кипящем толуоле с азеотропной отгонкой, выделяющейся при поликонденсации воды в присутствии катализаторов кислотного типа (соляная и серная кислота, n -толуолсульфокислота, иониты типа КУ-2 и др.) и ингибиторов полимеризации. После очистки раствора и отгонки растворителя в вакууме выделены твердые или жидкые вязкие продукты, растворимые в большинстве органических растворителей. Олигоуретаны с боковыми аллильными группами, не содержащие амидных групп, синтезированы поликонденсацией с формальдегидом указанных выше диуретанов на основе аллилового спирта.

Полученные олигомеры способны к гомополимеризации или сополимеризации с винильными мономерами в присутствии перекисных соединений с образованием спиральных трехмерных полимеров.

Например, при проведении реакции между гексаметилен-бис-метилкарбаматом, акриламидом и параформом, взятыми в мольном соотношении 1,0 : 0,5 : 1,65, в 300 мл толуола в присутствии 0,01 моля HCl, взятого в виде концентрированной соляной кислоты, и 0,3 г гидрохинона процесс сополиконденсации заканчивается через 2 часа (контроль по прекращению отгонки воды). Раствор олигомера в толуоле очищали активированной окисью алюминия. После отгонки растворителя получен вязкий продукт бледно-желтого цвета, строение которого может быть представлено следую-