

2. Установлено, что свойства и степень структурированности растворов полиметилметакрилата значительно зависят от величины его *M*. Высказано предположение о существовании критического молекулярного веса полиметилметакрилата, соответствующего начальной стадии структурообразования полимерной системы.

3. Оценено влияние условий деформирования на зависимость вязкости растворов от молекулярного веса растворенного полиметилметакрилата.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
14 II 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Фокс, С. Гратч, С. Лопеш. Реология, под ред. Ф. Эйриха, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 508; T. Fox, J. Polymer Sci., C9, 35, 1965.
2. R. Porter, J. Johnson, Chem. Revs., 66, 1, 1966.
3. А. А. Тагер, В. Е. Древаль. Успехи химии, 36, 888, 1967; В. Е. Древаль, А. А. Тагер, А. С. Фомина, Высокомолек. соед., 5, 1404, 1963; А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1963, стр. 200; изд-во «Химия», 1968, стр. 241.
4. А. Я. Малкин, Г. В. Виноградов, J. Polymers Sci., B2, 671, 1964.
5. А. В. Рябов, О. Г. Тараканов, Д. Н. Емельянов, Л. Д. Бубис. Труды по химии и химической технологии, Горький, вып. 2, 1964, стр. 293.
6. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
7. А. А. Трапезников, Вестник АН СССР, 6, 70, 1960.
8. Д. Н. Емельянов, А. А. Трапезников, И. А. Шабалина, Т. Г. Басова, Коллонидн. ж., 30, 216, 1968.

УДК 541.64:678.742

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОБУТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ ИЗОЦИАНОВОЙ КИСЛОТЫ

3. Вирпша

Известно, что изоциановая кислота весьма реакционноспособна и самопроизвольно полимеризуется при комнатной температуре. Однако ее сополимеры до сих пор удавалось получить только при облучении с триоксаном и кетеном. Попытки радикальной сополимеризации изоциановой кислоты с олефинами, например стиролом, с целью получения полиамидов не увенчались успехом [1].

В данной работе исследована возможность катионной сополимеризации изоциановой кислоты с изобутиленом, который легко полимеризуется при низких температурах, когда изоциановая кислота относительно нереакционноспособна.

В принципе возможны два направления реакции при катионной полимеризации изобутилена в присутствии изоциановой кислоты: а) сополимеризация с образованием полиамидной связи, б) обрыв цепи при присоединении изоциановой кислоты к катиону полизобутилена с образованием на конце цепи изоцианатной группы. По имеющимся в патентной литературе сведениям [2], при реакции изобутилена с изоциановой кислотой в кислой среде образуется третичный бутилизоцианат.

Оказалось, что изоциановая кислота ингибитирует полимеризацию изобутилена, катализируемую $TiCl_3$ и $AlBr_3$, в диапазоне температур от 0 до -78° как в отсутствие, так и в присутствии растворителя (хлористый метилен). При температуре -78° кислоты Льюиса не влияют на полимеризацию самой изоциановой кислоты.

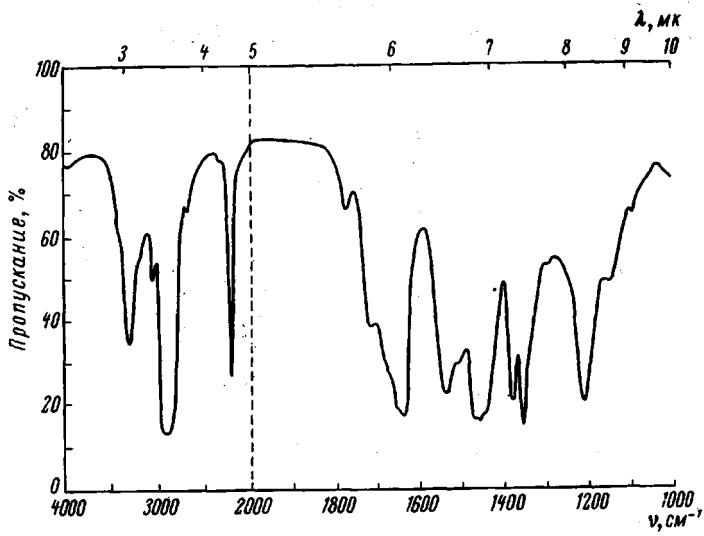


Рис. 1. ИК-спектр изоцианатного теломера изобутилена с изоциановой кислотой (мольное соотношение 2:1); 0,20 моля четыреххлористого титана на моль HNCO (№ 7 в таблице).

В присутствии каталитических количеств кислот Льюиса (0,5—2% в расчете на мономер) и мольных соотношениях изобутилен:изоциановая кислота от 2:1 до 5:1 и температурах -78° — $+20^\circ$ образуются незначительные количества (до 1%) воскооподобных или маслообразных олигомерных соединений; с увеличением количества катализатора выход олигомерного вещества растет (таблица). Эти продукты выделяли либо в чистом виде, после нейтрализации реакционной смеси третичным амином, либо в виде производных мочевины после обработки аммиаком. На основании анализа инфракрасных спектров полученных образцов (рис. 1 и 2, а) установлено, что в состав этих соединений, содержащих

Условия полимеризации изобутилена в присутствии изоциановой кислоты

№ п/п	Изобутилен, моли	Изоциановая кислота, моли	Хлористый метилен, об. %	Четыреххлористый титан моль/моль HNCO	Условия реакции			Выход, % от суммы мономеров		Молекулярный вес изоцианатной фракции	Растворимость
					температура, °C	время, часы	давление, мм	изоцианата	производной мочевины		
1	2,3	1	80	0,0052	-78	26	10^{-4}	—	0	—	Толуол
2	3,5	1	—	0,0062	-78	1	10^{-4}	—	Следы	—	»
3	2	1	83	0,041	20	16	760	—	3,1	—	»
4	2	1	—	0,074	-78	18,5	10^{-4}	—	17,0	730	»
5	2	1	—	0,26	-78	48	10^{-4}	—	13,8	—	Эфир
6	2	1	—	0,52	-78	624	10^{-4}	—	7,3	250	»
7	2	1	—	0,20	-78	24	10^{-4}	18,2	—	520	»
					0	1 мин.					
					-78	41					

полиизобутиленовую цепь (поглощение при $1210-1220 \text{ см}^{-1}$), входят изоцианатная (2200 см^{-1}) и амидная ($1640-1690$ и $3300-3400 \text{ см}^{-1}$) группы. Количество изобутиленовых звеньев, приходящихся на одну изоцианатную группу в олигомере зависит, главным образом, от концентрации катализатора. С ростом концентрации катализатора происходит обогащение

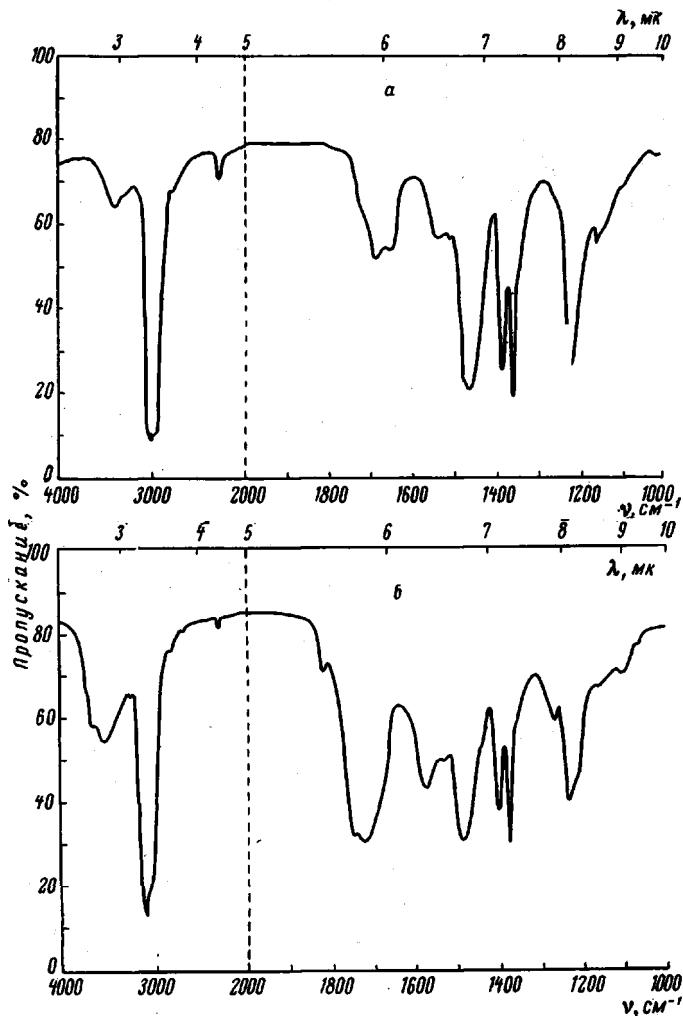


Рис. 2. ИК-спектр мочевинной производной теломера изобутилена с изоциановой кислотой (мольное соотношение 2 : 1):
а — 0,074 моля четыреххлористого титана на моль HNCO (№ 4 в таблице); б — 0,26 моля четыреххлористого титана на моль HNCO (№ 5 в таблице)

ние продуктов реакции изоцианатными группами, что можно видеть, сравнивая полосы поглощения, в инфракрасных спектрах амидной и изобутиленовой ($1220-1230 \text{ см}^{-1}$) групп (рис. 2). Молекулярный вес продуктов тем выше, чем ниже концентрация катализатора.

Количество катализатора, молей	0,074	0,200	0,520
$\text{TiCl}_4/\text{моль HNCO}$			
Молекулярный вес олигомера, M	730	520	250

Основная доля изоцианатных групп содержится в растворимых в эфире и толуоле фракциях (рис. 1 и 2) и лишь небольшие количества — в нерастворимых фракциях (рис. 3).

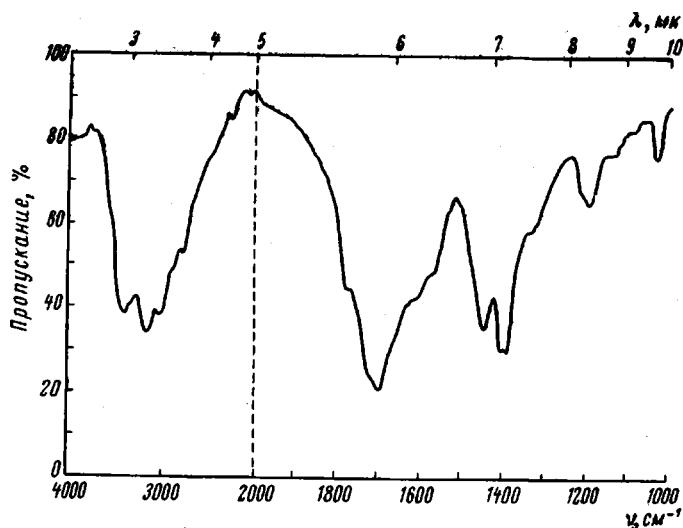
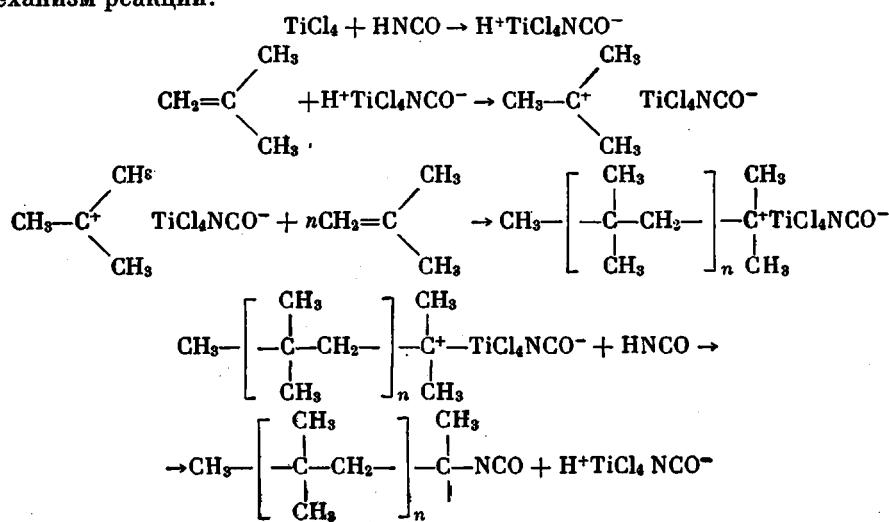
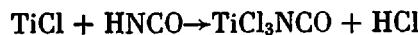


Рис. 3. ИК-спектр нерастворимой в эфире фракции производной мочевины теломера изобутилена с изоциановой кислотой (мольное соотношение 2:1; 24 часа при -78°C); 0,26 моля четыреххлористого титана на моль HNCO

На основании полученных данных можно предложить следующий механизм реакции:



Дезактивация катализатора, вероятно, происходит за счет реакции с HNCO:



Возможна также реакция образующихся изоцианатных групп с изоциановой кислотой, в результате чего возникают наблюдаемые в инфракрасных спектрах амидные группировки:



Таким образом, сополимеризация изоциановой кислоты с изобутиленом не происходит. Вместо этого, в присутствии кислот Льюиса при низких температурах протекает реакция катионной теломеризации изобути-

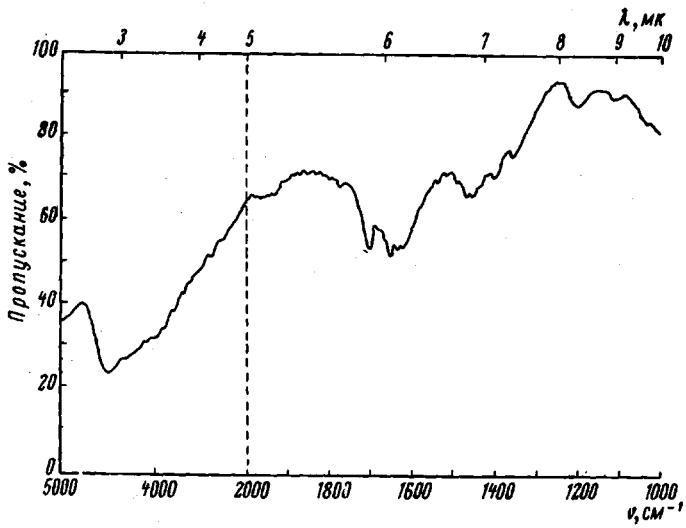


Рис. 4. ИК-спектр нерастворимого остатка от продукта теломеризации изобутилена с изоциановой кислотой (мольное соотношение 2 : 1; 24 часа при -78°); 0,52 моля четыреххлористого титана на моль HNCO

лена с изоциановой кислотой, в результате чего образуются олигомеры с изоцианатной группой на конце цепи. Эта реакция может быть предложена как дешевый способ получения алифатических изоцианатов.

Экспериментальная часть

Изоциановую кислоту получали пиролизом циануровой кислоты [3] при температуре $400-500^{\circ}$, очищали встряхиванием со свежеприготовленным сухим Ag_2O выдерживали над P_2O_5 и перегоняли в вакууме при $10^{-3}-10^{-4}$ мм. Храли изоциановую кислоту при -78° .

Изобутилен получали обезвоживанием трет.бутанола в присутствии безводной щавелевой кислоты. Храли изобутилен над металлическим натрием.

Сополимеризацию изобутилена с изоциановой кислотой проводили следующим образом. В вакууме (10^{-4} мм) перегоняли в ампулу, охлажденную жидким азотом, изобутилен и затем изоциановую кислоту из калиброванных ампул, охлажденных до -78° . Калиброванные ампулы отпаивали и сомономеры перегоняли в большую ампулу, где находилась маленькая запаянная ампула с навеской катализатора и боек. Затем эту ампулу отпаивали, доводили до нужной температуры, встряхиванием разбивали ампулу с катализатором и выдерживали при этой температуре. По окончании реакции ампулу вскрывали и содержимое выливали либо в водно-аммиачный раствор, либо в эфирный раствор пиридина (таблица), затем выпаривали досуха при $105-115^{\circ}$ и остаток экстрагировали поочередно эфиром, толуолом для отделения изоцианата и его производных, водой для отделения мочевины и водным раствором NaOH для отделения циануровой кислоты. Остаток представлял собой TiO_2 (из TiCl_4), осколки стекла и азотсодержащее органическое вещество (инфракрасный спектр представлен на рис. 4). Далее исследовали только продукты, содержащие изоцианатные группы или их производные. Молекулярные веса определяли крэоскопическим методом.

Автор выражает искреннюю благодарность В. А. Каргину, В. А. Кабанову и В. П. Зубову за помощь и содействие при выполнении данной работы на кафедре высокомолекулярных соединений химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Выводы

1. Установлено, что изоциановая кислота ингибирует катионную полимеризацию изобутилена, вероятно, присоединяясь к катиону изобутилена или олигополизобутилена с образованием изоцианата либо его производ-

ного. Образующийся олигомер содержит на конце цепи изоцианатную группу.

2. Растворимость и состав образующегося олигомера зависит от молярного соотношения реагентов. Молекулярный вес растет с уменьшением концентрации катализатора. Выход продуктов также зависит от концентрации катализатора. Скорость реакции растет с повышением температуры.

3. $TiCl_4$ и $AlBr_3$ при низких температурах не вызывают полимеризации изоциановой кислоты.

4. Описанная реакция может служить методом синтеза алифатических изоцианатов.

Институт пластических масс
Варшава

Поступила в редакцию
17 II 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kegn, H. Paul, W. Mehren, Makromolek Chem., 14, 146, 1954.
2. Англ. пат. 991110, 1965; Chem. Abstrs, 63, 5864, 1965.
3. Г. Браузер. Руководство по препаративной неорганической химии. Изд-во иностр. лит., 1965.

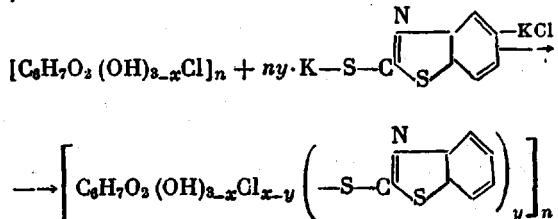
УДК 541.64:678.54

СИНТЕЗ МЕРКАНТОБЕНЗОТИАЗОНАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Г. Л. Григорян, М. М. Туляганов, Т. Г. Гафуров

Среди новых производных целлюлозы особое место занимают производные, содержащие серу и азот; эти элементы придают целлюлозным материалам некоторые практические ценные свойства: бактерицидность, гидрофобность, светостойкость, теплостойкость, термостойкость и др.

В данной работе описана возможность получения 2-меркаптобензотиазоната целлюлозы, осуществленная нами впервые взаимодействием хлорцеллюлозы различной степени замещения с 2-меркаптобензотиазонатом калия (К-МБТ):



В литературе имеются указания на принципиальную возможность получения хлорцеллюлозы действием на целлюлозу хлористым тионилом в среде органического растворителя [1—3]. Мы получали хлорцеллюлозу по методу [4].

На основе полученной хлорцеллюлозы вели реакцию обмена с К-МБТ. Была изучена кинетика в зависимости от среды, мольного соотношения и продолжительности реакции (таблица).

Как видно из таблицы, лучшим из двух использованных растворителей является диметилформамид, в котором реакция проходит полностью