

имида. Пленка полимера нерастворима в органических растворителях. При нагревании в вакууме до 350° деструкции полимера не наблюдается.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
30 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Голл. пат. 6406900, 1964; Chem. Abstrs., 62, 14857e, 1965.
2. А. Л. Клебанский, Н. Я. Цукерман, Н. А. Боровикова, И. М. Долгопольский, В. Н. Шведова, Г. А. Селивановская, Г. А. Алексейчик, Авт. свид. 248208, 1969; Бюлл. изобретений, 1969, № 23.
3. Е. Т. McSweeney, P. A. Wiseman, J. B. Bachman, Industr. and Engng Chem., 39, 3, 1947.

УДК 541.64:547.313.3

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-НИТРОПРОПИЛЕНА

*В. Н. Агания, Е. Г. Горлов, Л. В. Слободских,
С. И. Вигушина*

Анализ современной литературы дает немногочисленные сведения о полимеризации 1-нитропропилена. Описана полимеризация 1-нитропропилена под влиянием щелочей [1], пиридина [2], перекиси бензоила [3]. Полученные полимеры имеют низкий молекулярный вес порядка 1400—1500, т. е. по существу являются олигомерами. Нами получен полинитропропилен молекулярного веса порядка 10 000—30 000.

Экспериментальная часть

1-Нитропропилен получали по реакции альдегидонитропарафиновой конденсации с последующей дегидратацией полученного нитроспирта. Полимеризацию мономера (99,9% чистоты) проводили в дилатометрах и в запаянных ампулах. Дозировку мономера, растворителя и катализатора осуществляли в вакууме.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ полимеров определяли в вискозиметре Остwalda. Рентгенограммы снимали на приборе УРС-60. Термомеханические кривые снимали на видоизмененном консистометре Хёпплера при нагрузке 88 кГ/см².

Полимеризацию 1-нитропропилена проводили при 15, 10, 0, -10, -20, -40, -60, -78°. Количество катализатора варьировали от 0,005 до 0,015 моль/л. Концентрация мономера 2—4 моль/л. Полимеризацию проводили в толуоле, тетрагидрофуране (ТГФ) и диметилформамиде (ДМФА).

Обсуждение результатов

На рисунке представлены зависимости выхода полимеров от продолжительности полимеризации. Кинетические кривые имеют вид кривых с насыщением. Характер кривых свидетельствует о том, что в исследуемой системе, по-видимому, существенную роль играет реакция гибели активных центров благодаря взаимодействию NO₂-группы с активными центрами полимеризации. Предельный выход полимеров увеличивается с понижением температуры, а затем резко снижается при температурах порядка -40, -78°, так как при этих температурах начинают преобладать реакции обрыва цепи.

Полимер, полученный на C₄H₉Li, имел каучукоподобный вид. Характеристическая вязкость его лежит в пределах 0,1—0,3. Полимер растворим в бензоле, толуоле и в сильных полярных растворителях ДМФА, диметилсульфоксида, гексаметаноле. Полимер, полученный над метилатом натрия — порошок белого цвета, частично растворим в тех же растворителях.

[η] растворимой части полимера в пределах 0,3—0,6. Из литературных данных [4] известно, что [η] в ДМФА полинитроэтилена 0,38 соответствует молекулярному весу 38 000. Поли-1-нитропропилен является соединением того же класса и по аналогии можно полагать, что [η] поли-1-нитропропилена в ДМФА 0,1—0,6 дл/г примерно соответствует молекулярному весу $1-3 \cdot 10^4$.

Данные элементарного анализа продуктов полимеризации на N, H и C соответствуют теоретическому содержанию этих элементов в полимере.

Из ИК-спектров полученных полимеров следует, что полимеризация идет по двойной связи $>C=C<$, так как частоты колебания алифатической нитрогруппы остаются без изменения ($1370, 1580 \text{ см}^{-1}$).

Рентгенограммы полимера, полученного над C_4H_9Li , аморфны. Из анализа рентгенограмм полимера, полученного над CH_3ONa , можно сделать вывод о том, что нерастворимая часть полимера характеризуется более упорядоченной структурой. Полимер, полученный над C_4H_9Li , размягчается при 90° , а нефракционированный полимер, полученный на CH_3ONa , при 115° становится более упорядоченным, при 185° начинается деструкция полимера.

Выводы

Показана возможность полимеризации 1-нитропропилена с получением продуктов, имеющих характеристическую вязкость порядка 0,3—0,6 дл/г, что соответствует примерно молекулярному весу порядка до 30 000.

Московский институт нефтехимической
и газовой промышленности
им. И. М. Губкина

Поступила в редакцию
12 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

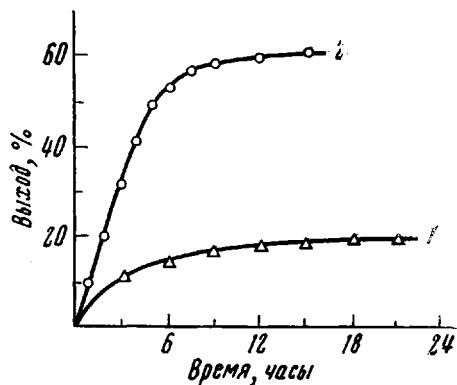
1. Т. Ямасита, У. Камба, Кочё каяку кё Кайси, 24, 22, 1963.
2. А. В. Топчиев, В. П. Алания, З. А. Макарова, Докл. АН СССР, 131, 1359, 1960.
3. Л. М. Козлов, А. С. Драбкин, В. М. Бурмистров, Труды КХТИ, 30, 109, 1962.
4. В. П. Соколов, И. Я. Поддубный, В. В. Перекалин, В. Ф. Евдокимов, Докл. АН СССР, 138, 619, 1961.

УДК 541.64:547(431.2 + 239.1)

ИЗУЧЕНИЕ АНИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ α -ТИООКИСЕЙ С ИЗОТИОЦИАНАТАМИ В ПРИСУТСТВИИ ГЕКСАМЕТИЛФОСФОРТИАМИДА

**Ж. Д. Чернова, Г. Н. Белоновская, Л. С. Андрианова,
Б. А. Долгополов**

При изучении гомополимеризации пропиленсульфида (ПС) под влиянием бутиллития было показано значительное влияние характера ионной пары $\sim S^-Li^+$ на кинетику процесса [1, 2]. В отсутствие растворителя или в неполярном растворителе контактная ионная пара $\sim S^-Li^+$ мало-



Кинетические кривые полимеризации 1-нитропропилена на бутиллитии при 10° (i) и метилате натрия при 60° (f)