

[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

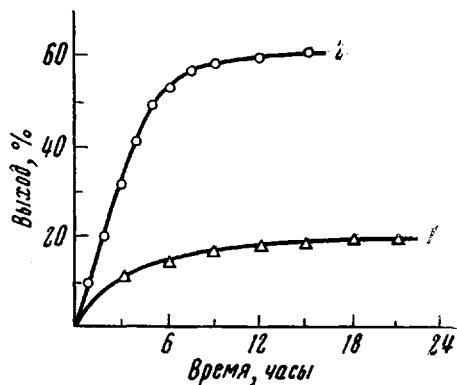
1. Т. Ямасита, У. Камба, Кочё каяку кё Кайси, 24, 22, 1963.
2. А. В. Топчиев, В. П. Алания, З. А. Макарова, Докл. АН СССР, 131, 1359, 1960.
3. Л. М. Козлов, А. С. Драбкин, В. М. Бурмистров, Труды КХТИ, 30, 109, 1962.
4. В. П. Соколов, И. Я. Поддубный, В. В. Перекалин, В. Ф. Евдокимов, Докл. АН СССР,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

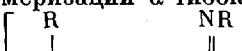
При изучении гомополимеризации пропиленсульфида (ПС) под влиянием бутиллития было показано значительное влияние характера ионной пары $\sim S^-Li^+$ на кинетику процесса [1, 2]. В отсутствие растворителя или в неполярном растворителе контактная ионная пара $\sim S^-Li^+$ мало-



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

активна, вследствие чего полимеризация α -тиоокисей развивается с очень малой скоростью. Значительное ускорение достигается при проведении процесса в растворе тетрагидрофурана (ТГФ), причем роль его очевидна как в процессе инициирования, так и в актах роста полимерной цепи. Повышение активности ионных пар $\sim S\text{-Li}^+$ в присутствии менее полярного, но более основного ТГФ (ϵ для ТГФ и ПС равны соответственно 7,6 и 10,2) связано с его специфической способностью к сольватации противоиона Li^+ с образованием сольватированных по периферии или разделенных ионных пар $\sim S\text{-Li}^+ \rightleftharpoons S^- \text{, Li}^+$, $\text{ТГФ} \rightleftharpoons S^- \text{, ТГФ, Li}^+$, активность которых во много раз превышает таковую для контактных ионных пар.

При анионной сополимеризации α -тиоокисей с изотиоцианатами с обра-



зованием сополимера $\sim S\text{-Li}^+$ также оказывает существенное влияние на кинетику процесса.

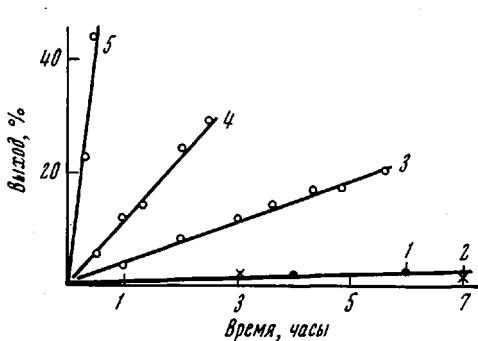


Рис. 1

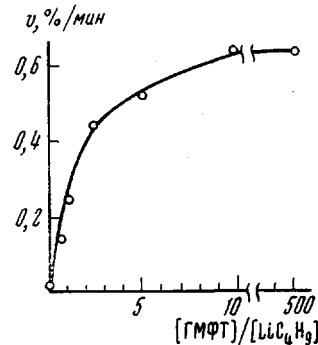


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика сополимеризации ЭС с ФИТ в отсутствие растворителя (1) и в бензоле (2); в ТГФ (3); в бензоле с добавками ГМФТ (4); в отсутствие растворителя с добавками ГМФТ (5); $[\text{LiC}_4\text{H}_9] = 0,01$ моль/л; $[\text{ГМФТ}] = 2,5$ моля на моль LiC_4H_9 , 20° ; $[\text{ЭС}] = 2,8$; $[\text{ФИТ}] = 3$ моль/л

Рис. 2. Влияние добавок ГМФТ на скорость сополимеризации ЭС с ФИТ в растворе ТГФ, 0° ; $[\text{LiC}_4\text{H}_9] = 0,01$; $[\text{ЭС}] = 2,8$; $[\text{ФИТ}] = 3$ моль/л

Для этого процесса весьма эффективно проявляется влияние гексаметилфосфортриамида (ГМФТ), обладающего очень высокой основностью и сольватирующего противоион по атому кислорода группы P=O [3].

Как видно из рис. 1, сополимеризация этиленсульфида (ЭС) с фенилизотиоцианатом (ФИТ) в отсутствие растворителя и в бензоле при 20° развивается с очень малой скоростью.

Введение добавок ГМФТ (2,5 моля на моль LiC_4H_9) в отсутствие растворителя и в бензоле резко увеличивает скорость сополимеризации. Значительно более эффективно сказываются добавки ГМФТ при сополимеризации тиiranов с изотиоцианатами в растворе ТГФ. В этих условиях сополимеризация может быть осуществлена при 0° и более низкой температуре.

Как следует из данных рис. 2, наиболее резкое изменение скорости сополимеризации наблюдается при введении ГМФТ в количестве до 5 молей на моль бутиллития. Дальнейшее увеличение его концентрации вплоть до осуществления реакции в растворе ГМФТ практически не влияет на скорость сополимеризации.

Добавки ГМФТ эффективно влияют на стадию роста цепи сополимера. Как видно из рис. 3, при введении ГМФТ в реакционную ампулу после количественного перехода $\text{RLi} \rightarrow \sim S\text{-Li}^+$ (кривая 2) скорость про-

цесса резко увеличивается и становится близкой к таковой для процесса с одновременным введением всех компонентов системы (кривые 1 и 2').

Данные рис. 1—3 свидетельствуют о том, что наибольшей активностью в процессе сополимеризации обладают ионные пары $\sim S^-Li^+$, сольватированные молекулами ГМФТ, вытесняющего из сольватной оболочки менее основный ТГФ [4]. Вполне вероятно, что ГМФТ включается в сольватированную ТГФ ионную пару, образуя разделенную ионную пару $\sim S^-, GMFT, Li^+, TG\Phi$ высокой реакционной способности.

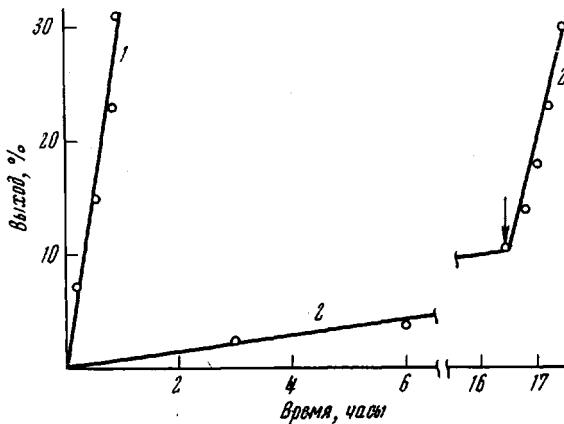


Рис. 3

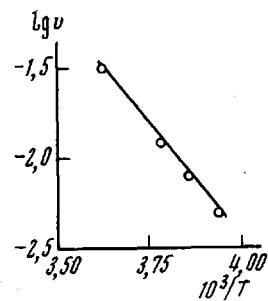


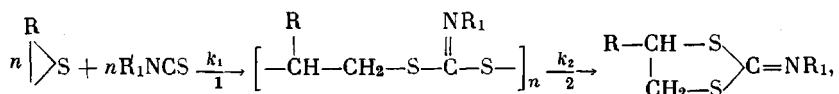
Рис. 4

Рис. 3. Влияние ГМФТ на скорость сополимеризации ЭС с ФИТ в стадии роста:
1, 2' — сополимеризация в присутствии добавок ГМФТ (5 молей на моль LiC_4H_9); 2 — то же в отсутствие ГМФТ; $[LiC_4H_9] = 0,01$; $[ES] = 2,8$; $[FIT] = 3$ моль/л; 0° , в растворе ТГФ. Стрелкой указан момент добавления ГМФТ

Рис. 4. Зависимость логарифма скорости v (моль/л·мин) сополимеризации ЭС с ФИТ в присутствии ГМФТ от обратной температуры; $[LiC_4H_9] = 0,01$ моль/л; $[GMFT] = 10$ молей на моль LiC_4H_9 ; $[ES] = 2,8$; $[FIT] = 3$ моль/л

На рис. 4 приведена зависимость скорости сополимеризации ЭС с ФИТ от температуры. Из этих данных вычислена общая энергия активации $E_a = 13,6$ ккал/моль (0° — -20°).

Осуществление сополимеризации α -тиоокисей с изотиоцианатами при низкой температуре в присутствии ГМФТ значительно уменьшает возможность протекания вторичных процессов, приводящих к распаду цепи сополимера с образованием циклического димера



т. е. сводит к минимуму долю реакции 2 [5, 6].

Данные, полученные нами для сополимеризации ПС и ФИТ, показывают, что введение ГМФТ резко изменяет константу скорости роста цепи сополимера (k_1), практически не сказываясь на скорости реакции деполимеризации (k_2). В отсутствие ГМФТ сополимеризация развивается медленно (рис. 5) и проходит на 65% за 48 час. За этот же период реакция 2 протекает на 10%. Начальная скорость сополимеризации в присутствии ГМФТ возрастает примерно в 50 раз, в то время как для фиксирования реакции 2 требуется такое же время, как и в отсутствие ГМФТ. Об этом свидетельствует также тот факт, что введение добавок ГМФТ в реакционный сосуд, в котором в очень мягких условиях количественно проведена сополимеризация ПС с ФИТ, не ускоряет распад образовавшегося сополимера по сравнению с контрольной пробой без добавок ГМФТ.

Проведение процесса в присутствии добавок ГМФТ дает возможность разрешить задачу синтеза блок-сополимера типа

$$\left[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\underset{\parallel}{\text{C}}-\text{S}- \right]_n \left[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}- \right]_m$$
 при проведении сополимеризации ЭС с ФИТ при избытке α -тиоокиси в исходной смеси. Как было показано [5], при 20° после исчерпания в смеси изотиоцианата (даже при избытке ЭС 2–3 %) под влиянием активного центра $\sim \text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}-\text{Li}^+$ начинается интенсивный распад цепи сополимера.

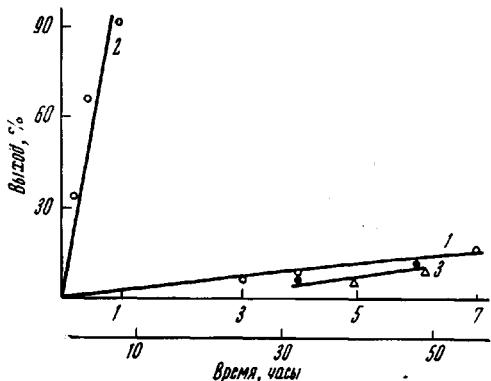


Рис. 5

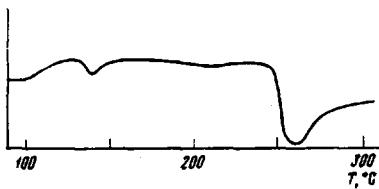


Рис. 6

Рис. 5. Влияние добавок ГМФТ на скорость сополимеризации ПС и ФИТ при 20° в растворе ТГФ; [ПС] = 2,7; [ФИТ] = 2,9; $[\text{LiC}_4\text{H}_9] = 0,02$ моль/л; 1 — в отсутствие ГМФТ; 2 — [ГМФТ] = 10 молей на моль LiC_4H_9 (верхняя ось абсцисс); 3 — образование дитиолана в отсутствие (●) и в присутствии ГМФТ (Δ)

Рис. 6. Кривая ДТА блок-сополимера, полученного при сополимеризации ЭС и ФИТ в мольном соотношении 75 : 25; скорость нагревания 8 град/мин

При сополимеризации ЭС (75 мол.%) с ФИТ (25 мол.%), при -15° и соотношении $[\text{LiC}_4\text{H}_9]:[\text{ГМФТ}] = 1:10$ нами получен блок-сополимер

$$\left[\begin{array}{c} \text{NC}_6\text{H}_5 \\ | \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCS} \end{array} \right]_n \left[\begin{array}{c} | \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}- \end{array} \right]_m$$
 с выходом 80% от теоретич. $c \cdot n \approx m$.

Блочный характер строения цепей сополимера подтвержден методом ДТА (рис. 6). На кривой ДТА имеются два пика, соответствующие температурам плавления блока 1 (140°) и блока 2 (260° , разл.).

Экспериментальная часть

Синтез и очистка мономеров и методика сополимеризации идентичны описанным ранее [1, 5]. ГМФТ перегоняли в вакууме над гидридом кальция.

Влияние ГМФТ на реакцию роста цепи сополимера. Процесс проводили в двухкамерной ампуле. В одной части ампулы проводили сополимеризацию ЭС и ФИТ по обычной методике. Во вторую часть ампулы помещали определенное количество ГМФТ в ТГФ. После проведения сополимеризации до стадии превращения 10% разбивали перегородку и смешивали содержимое обеих емкостей ампулы. Количество введенного ГМФТ практически не изменяло концентрации мономеров.

Выводы

1. Изучено влияние добавок гексаметилфосфортриамида (ГМФТ) на процесс анионной сополимеризации α -тиоокисей с изотиоцианатами.

2. Показано, что введение малых добавок ГМФТ (0,5–5 молей на моль LiC_4H_9) значительно ускоряет сополимеризацию в блоке, растворе бензола или тетрагидрофурана. Дальнейшее увеличение концентрации ГМФТ не изменяет скорость процесса. В тетрагидрофуране процесс сополимеризации может осуществляться при 0° и ниже; $E_a = 13,6$ ккал/моль.

3. Процесс сополимеризации осуществляется на сольватированных ГМФТ ионных парах высокой реакционной способности типа $\sim S^-$, ГМФТ, Li^+ , ТГФ.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

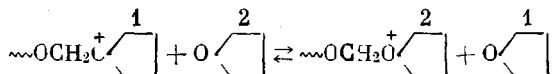
1. Л. А. Коротнева, Г. П. Белоновская, И. Б. Бондаренко, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 171, 129, 1966.
2. Л. А. Коротнева, Диссертация, 1969.
3. Н. Нормант, Angew. Chemie, 79, 1029, 1967.
4. Н. Нормант, Bull. Soc. chim. France, 1963, 1888.
5. Ж. Д. Чернова, Г. П. Белоновская, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., Б11, 144, 1969.
6. Ж. Д. Чернова, Г. П. Белоновская, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., Б14, № 9, 1972.

УДК 541.64 : 547(72 + 371)

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРАГИДРОФУРАНА С ВИНИЛЬНЫМИ ЭФИРАМИ

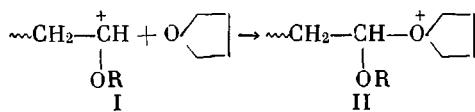
Э. А. Джавадян, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян

В работах [1, 2] был обнаружен эффект взаимного ингибирования при сополимеризации тетрагидрофурана с циклическими ацеталиями в присутствии триалкилоксонийгексахлорантимоната. Этот эффект связан с образованием в результате акта перекрестного роста цепи активного центра типа $\sim OCH_2^+ \square$, практически не активного к дальнейшей полимеризации циклического простого эфира, поскольку положительный заряд в этом ионе локализован главным образом на внекольцевом атоме углерода. Поэтому атака молекулой мономера этого активного центра приводит не к акту роста, а лишь к реакции обмена*



Аналогичная картина наблюдается и при полимеризации тетрагидрофурана в присутствии добавок альдегидов [3].

Следовало ожидать, что подобное явление должно наблюдаться и при полимеризации винильных эфиров с циклическими простыми эфирами, поскольку в акте перекрестного роста должна образоваться сходная структура оксониевого иона



Цель настоящей работы — экспериментальное выяснение роли винильных эфиров при катионной сополимеризации циклического простого эфира на примере систем тетрагидрофуран — винилбутиловый эфир. В качестве катализатора полимеризации был использован триэтилоксонийгексахлорантимонат.

* Здесь и далее противоионы опущены.