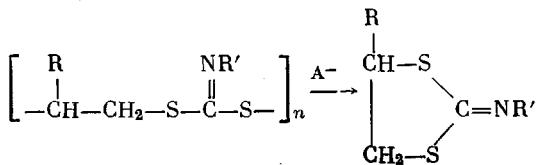


**ОБРАЗОВАНИЕ ЦИКЛИЧЕСКОГО ДИМЕРА
В ПРОЦЕССЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ α -ТИООКИСЕЙ
С ИЗОТИОЦИАНАТАМИ**

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

Строение цепи сополимера α -тиоокисей с изотиоцианатами, образующегося в процессе анионной сополимеризации, обуславливает его нестабильность в растворе к действию нуклеофильных агентов A^- , в результате чего сополимер может быть количественно превращен в циклический димер — дитиолан [1, 2]



При сополимеризации этиленсульфида (ЭС) с фенилизотиоцианатом (ФИТ) в качестве нуклеофильного агента выступает активный центр

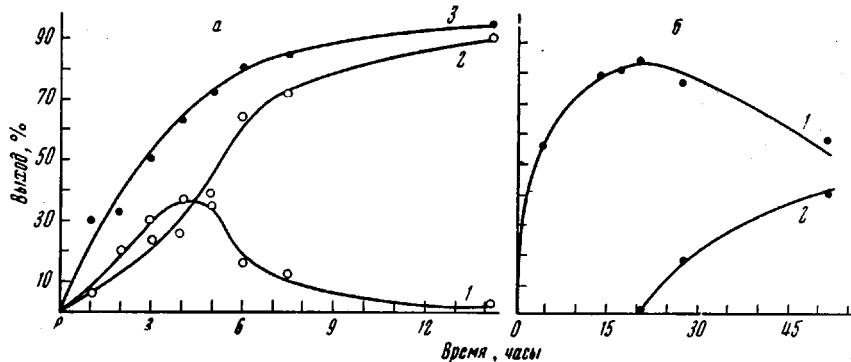


Рис. 1. Сополимеризация ПС с ФИТ (а) и ЭС с ФИТ (б):
 а — [ПС] = 2,7; [ФИТ] = 2,9; [LiC₄H₉] = 0,02 моль/л, 45°; б — [ЭС] = 2,8; [ФИТ] = 3;
 [LiC₄H₉] = 0,005 моль/л, 50°; 1 — выход полимера; 2 — выход дитиолана; 3 — общий выход
 продуктов реакции

$\sim S^- Li^+$ и в первую очередь весьма активная ионная пара $\sim CH_2CH_2S^- Li^+$, под влиянием которой происходит необратимый распад образовавшегося сополимера [2].

При замене ЭС на пропиленсульфид (ПС), т. е. в том случае, когда распад цепи сополимера $\left[\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -CH-CH_2-S-C= \\ | \\ NC_6H_5 \end{array} \right]_n$ будет происходить при действии более сильного нуклеофильного агента $-CH(CH_3)-CH_2S^- Li^+$, а в результате распада будет образовываться менее напряженный 5-метил-2-фенилимино-1,3-дитиолан (МФДТ), образование которого в определенных условиях может происходить параллельно с формированием цепи сополимера.

Нами показано, что при сополимеризации ПС с ФИТ имеют место как сополимеризация с образованием чередующегося сополимера, так и образование дитиолана. Наиболее четко эти процессы проявляются при повышенных температурах. При 35 [3] и при 45° (рис. 1, а) уже на ранних

стадиях превращения процессу сополимеризации сопутствует образование циклического димера. В начальном периоде скорость роста полимерной цепи превышает суммарную скорость циклизации. По мере исчерпания мономеров скорость полимеризации понижается и возрастает относительная скорость распада полимерной цепи в результате атаки растущего активного центра $\sim \text{CH}_2\text{S}-\text{Li}^+$ [2]. Единственным продуктом превращения является МФДТ, выход которого в конце процесса близок к теоретическому (рис. 1, а). Даже при 20° и избытке изотиоцианата в исходной смеси при сополимеризации ПС с ФИТ имеет место медленный процесс образования МФДТ, что затрудняет получение сополимера с количественным выходом.

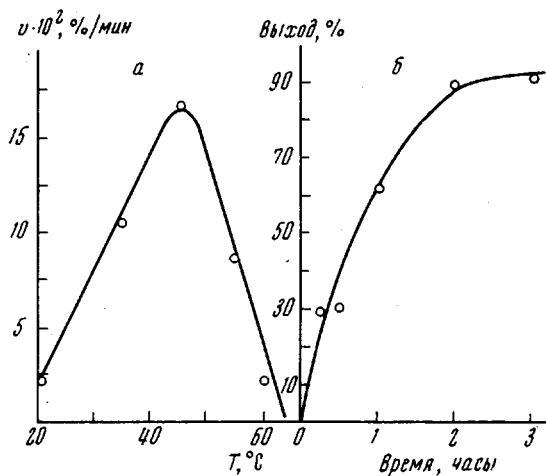


Рис. 2. Определение предельной температуры сополимеризации ПС с ФИТ. $[\text{ПС}] = 2,7$; $[\text{ФИТ}] = 2,9$; $[\text{LiC}_4\text{H}_9] = 0,02$ моль/л:
а — влияние температуры на скорость сополимеризации; б — выход МФДТ при 65°

При 50° можно проследить за протеканием обоих процессов и в случае сополимеризации ФИТ с ЭС. Как видно из рис. 1, б, процесс развивается до высоких степеней превращения и лишь затем только за счет деструкции сополимера начинается образование 2-фенилимино-1,3-дитиолана (ФДТ).

Представлялось очевидным, что в изучаемой системе мономеры \rightarrow сополимеры \rightarrow циклический димер (дитиолан) могут быть созданы условия, когда образование дитиолана будет термодинамически более выгодно, чем формирование полимерной цепи.

Как следует из рис. 2, предельная температура полимеризации ПС с ФИТ равна 65° . При этой температуре уже на ранних стадиях не наблюдается образования сополимера, и единственным продуктом превращения является циклический димер (МФДТ), полученный с количественным выходом (рис. 2, б).

Стабильность сополимера в растворе при отсутствии дополнительного нуклеофильного агента должна находиться в определенной зависимости от природы концевых групп. Выделенный подкисленным метанолом сополимер содержит концевые группы $- \text{SH}$, концентрацию которых для низкомолекулярного продукта можно определить обычным методом. Сульфогидрильные концевые группы могут выступать в качестве нуклеофильного агента и в определенных условиях инициировать распад цепи сополимера. Замена групп $- \text{SH}$ на менее активные $- \text{SR}$ должна повышать стабильность сополимера в растворе.

Нами изучена скорость распада сополимера ЭС с ФИТ одного и того же молекулярного веса, но имеющего различные концевые группы ($- \text{SH}$,

$\text{—SC}_2\text{H}_5$) в растворе хлорбензола. Естественно, что без введения сильного нуклеофильного агента (в процессе сополимеризации это LiC_4H_9 или активный центр $\text{—CH}_2\text{S}^-\text{Li}^+$) распад цепи сополимера требует значительно более высоких температур. Как следует из рис. 3, в выбранных условиях сополимер, имеющий «закрытые» концевые группы, распадается со значительно меньшей скоростью, чем сополимер с тиольными конце-

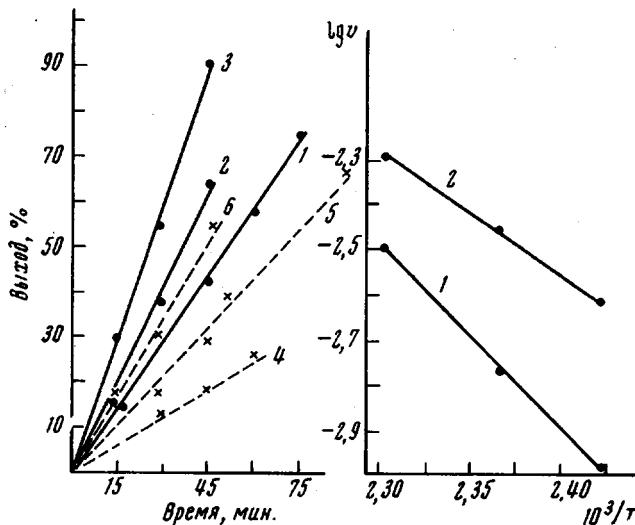


Рис. 3. Влияние температуры на скорость распада сополимера ЭС с ФИТ:

а — образование ФДТ при распаде сополимера с концевыми группами $\sim\text{SH}$ (1—3) и $\sim\text{SR}$ (4—6) при 140° (1,4), 150° (2,5) и 160° (3,6); б — зависимость логарифма скорости образования ФДТ (v , моль/л·мин) от обратной температуры для сополимера с концевыми группами $\sim\text{SR}$ (1) и $\sim\text{SH}$ (2)

выми группами, а энергии активации этих процессов равны соответственно 18 и 12 ккал/моль. Здесь следует отметить, что и в данном случае единственным продуктом распада являлся ФДТ.

Экспериментальная часть

Синтез и очистка мономеров и растворителей идентичны описанным ранее [2, 4].

Сополимеризация II С с ФИТ. В прогретую при 300° и промытую сухим аргоном ампулу переконденсировали в вакууме в присутствии гидрида кальция ПС 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 охлаждали, вскрывали, выделяли полимер осаждением в метиловый спирт, промывали и высушивали его до постоянного веса; из метанольного раствора отгоняли метиловый спирт и непроеагировавший ФИТ и выделяли не описанный ранее МФДТ, т. пл. $45,5—46,5^\circ$.

Найдено, %: C 57,70; H 5,46; N 6,57; S 31,66; M (криоскопия) = 203. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NS}_2$. Вычислено, %: C 57,4; H 5,26; N 6,7; S 30,6; M=209.

Получение сополимера ЭС и ФИТ с «закрытыми» концевыми группами. Сополимеризацию проводили обычным способом [2]. После завершения процесса в ампулу шприцем вводили тетрагидрофуран и растворяли сополимер при нагревании до 70° . Раствор «живого» сополимера разделяли на две части. Из первой выделяли сополимер без дополнительной обработки, вторую нагревали с очищенным бромистым этилом при 50° в течение 0,5 часа и затем выделяли сополимер. (Полноту превращения групп —SH в —SR не контролировали.) Полимеры переосаждали из раствора хлорбензола в метиловый спирт. Характеристическая вязкость сополимеров, определенная в растворе хлорбензола при 50° , равнялась 0,47.

Определение энергии активации распада сополимера. В прогретую при 300° и промытую аргоном ампулу вводили 0,5 г сополимера и 10 мл хлорбензола. Ампулу запаивали и нагревали при определенной температуре. Затем содержимое ампулы выливали в метанол и определяли вес неизмененного полимера и в контрольных пробах вес ФДТ.

Выводы

1. Изучен процесс образования циклического димера при анионной сополимеризации α -тиоокисей с изотиоцианатами.

2. Процесс сополимеризации пропиленсульфида с фенилизотиоцианатом (ФИТ) на ранних стадиях превращения сопровождается образованием циклического димера — дитиолана. Предельная температура полимеризации — 65°.

3. При замене активных концевых групп —SH на группы —SR энергия активации процесса распада сополимера этиленсульфида с ФИТ в растворе хлорбензола увеличивается с 12 до 18 ккал/моль.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
12 I 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Этлис, А. П. Синеоков, Г. А. Разуваев, Химия гетероциклических соединений, 1967, 223.
2. Ж. Д. Чернова, Г. П. Белоновская, Б. А. Долгоплоск, Высокомолекулярные соединения, Б11, 144, 1969.
3. Г. П. Белоновская, Л. А. Коротнева, Ж. Д. Чернова, Ю. П. Кузнецова, Б. А. Долгоплоск, Труды XV научной конференции ИВС АН СССР, 1970, стр. 71.
4. Л. А. Коротнева, Г. П. Белоновская, И. Б. Бондаренко, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 171, 129, 1966.

УДК 541.64 : 547.565

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И ИНГИБИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ БИФЕНОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ — СТАБИЛИЗАТОРОВ ПЛЕНОК ИЗ ХЛОРПРЕНОВОГО ЛАТЕКСА

*Я. А. Гурвич, Е. Ю. Маликова, А. Е. Гринберг,
И. Г. Арзаманова, С. Т. Кумок, Р. М. Логвиненко,
В. В. Черная, М. И. Шепелев*

Ранее нами было показано, что антиоксиданты класса бифенолов заметно повышают стабильность латексных пленок при старении [1].

Данная работа посвящена изучению реакционной способности и ингибирующей активности ряда бифенолов и их производных (далее для краткости все эти соединения называются бифенолами) — стабилизаторов для латексных пленок.

В работе были использованы следующие соединения: 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенол) (МБМФ), т. пл. 130,0–131,0°, монометиловый эфир 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенола) (МЭФ)*, т. пл. 142,7–143,2°; диacetат 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенола) (ДМБ), т. пл. 93,0–93,6°; 1,1-бис-(3-метил-5-трет.бутил-6-оксибензол) этан (МБОЭ), т. пл. 104,0–104,5°; 2,2-бис-(3-метил-5-трет.бутил-6-оксибензол)пропан (МБОП), т. пл. 161,0–161,5°.

Реакционную способность указанных соединений исследовали в реакции с α , α' -дифенил- β -нитрилгидразилом (ДФНГ) кинетическим методом при $25 \pm 0,1^\circ$. Оптическую плотность растворов измеряли в бензole на спектрофотометре СФ-4 при 520 мкм (методика описана в [3]). Концентрации растворов ДФНГ — $2 \cdot 10^{-5}$, бифенолов и их производных — $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

* Соединение впервые синтезировано по методике [2].