

ЛИТЕРАТУРА

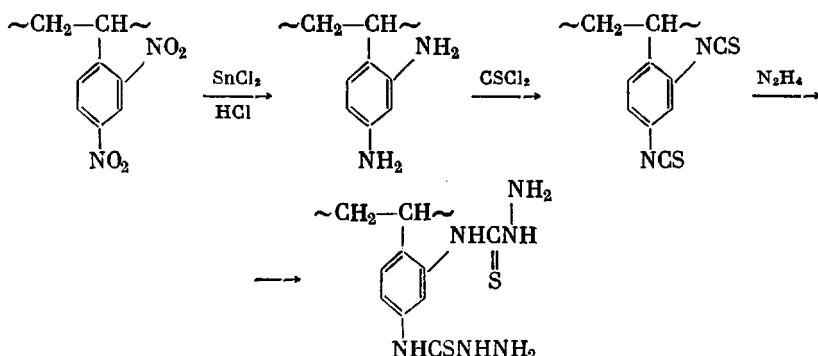
- Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
- Т. П. Авилова, А. В. Угленко, Н. П. Шапкин, Г. Я. Золотарь, В. И. Бессонова, В. П. Маринин, В. Я. Шапкина, Сб. Физико-химические методы исследования и анализа солей, минералов, сплавов, ч. I, Изд-во АН СССР, Владивосток, 1972, стр. 163.
- А. А. Жданов, Докторская диссертация, Москва, ИНЭОС АН СССР, 1967.
- В. И. Бессонова, Т. П. Авилова, В. Т. Быков, V Международный конгресс по металлоорганической химии, Тезисы докладов, Москва, 1971, т. 2, стр. 230.

УДК 541.64:542.954

2,4-ДИЗОТИОЦИАНАТОПОЛИСТИРОЛ И НЕКОТОРЫЕ ЕГО ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Барба Н. А., Шукла Р. К., Неделко М. С.

В литературе отсутствуют сведения по синтезу и исследованию 2,4-дизотиоцианатополистирола, хотя такой полимер мог бы найти применение наряду с 4-поливинилфенилизотиоцианатом при синтезе полимерных реагентов на альдегиды и кетоны [1], ионитов и т. д. Синтез 2,4-дизотиоцианатополистирола и некоторые его полимераналогичные превращения проводили по схеме



В качестве исходного продукта использовали поли-2,4-динитрополистирол, полученный полимеризацией 2,4-динитростирола [2], или 2,4-динитрополистирол, синтезированный нитрованием полистирола [3]. Восстановление проводили металлическим оловом в среде концентрированной соляной кислоты при перемешивании и повышенной температуре (120–125°) в течение 5 час. На 2 г полимера использовали 9,2 г Sn и 40 мл HCl; 2,4-диаминополистирол (ДАП) в виде оловянного комплекса после охлаждения выделяли фильтрацией. Попытки получить 2,4-диаминополистирол в свободном состоянии были безуспешны, так как удаление металла, связанного в виде комплекса, при обработке щелочью затруднено из-за растворимости полимера в воде. Из сравнения интенсивностей полос поглощения нитрогрупп ($1360, 1530 \text{ см}^{-1}$) и бензольного кольца (1600 см^{-1}) установили, что степень превращения нитрогрупп превышала 85%; такое заключение подтвердилось высоким содержанием серы в полимере после его обработки тиофосгеном.

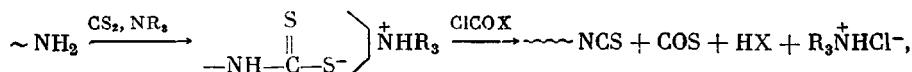
К смеси полученного комплекса ДАП (3,4 г), 20 мл воды и 2,6 г тиофосгена, нагретой до 50–60°, прибавляли небольшими порциями 5 г бикарбоната натрия, затем продолжали перемешивание еще 30 мин. (в случае ДАП, полученного на основе ПС реакцию проводили 1,5 часа). Очи-

стку полимера от соединений олова проводили нагреванием его в концентрированной соляной кислоте (5 мин.) с последующей промывкой водой. Получено 2,1 г 2,4-диизотиоцианатополистирола, в ИК-спектре которого обнаруживается интенсивная полоса поглощения NCS-групп при 2100 см^{-1} ; аналогичный полимер, полученный на основе ПС, содержит немного меньше изотиоцианатных групп (таблица).

Влияние некоторых факторов на процесс образования NCS-групп

Функциональные группы полимера	Реагент	Время реакции, часы	Сера, %	Содержание NCS-групп, %
$\begin{array}{c} + \\ \\ -\text{NH}_2\text{Cl} \end{array}$	CSCl ₂	0,75	27,50 27,03	93,6
$\begin{array}{c} + \\ \\ -\text{NH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	CSCl ₂	1,5	25,96 25,53	88,4
$\begin{array}{c} S \\ \\ -\text{NH}-\text{CS} \\ \\ \text{NH}_4^+ \end{array}$	ClCOOC ₂ H ₅	2,5	10,27 10,04	35,0
$\begin{array}{c} S \\ \\ -\text{NH}-\text{C}-\text{S} \\ \\ \text{NH}_4^+ \end{array}$	COCl ₂	2,5	8,80 8,35	30,3
$\begin{array}{c} S \\ \\ -\text{NH}-\text{C}-\text{S} \\ \\ \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{array}$	ClCOOC ₂ H ₅	2,5	7,63 7,81	26,8
$\begin{array}{c} S \\ \\ -\text{NH}-\text{C}-\text{S} \\ \\ \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{array}$	COCl ₂	2,5	5,16 5,44	21,0

Были исследованы и другие пути синтеза 2,4-диизотиоцианатополистирола. Для этого комплекс ДАП (3,4 г) обрабатывали при комнатной температуре избытком водного аммиака (7 мл) или триэтиламина (10 г) в присутствии сероуглерода (2 г) в течение 24 час. Затем полимеры, содержащие дитиокарбаматные группировки, отделяли и разлагали в хлороформе (4 мл) этилхлорформиатом (2,4 г) или фосгеном (2,3 г), как в случае низкомолекулярных соединений [4]



где R=H, C₂H₅; X=Cl, OC₂H₅.

Продукты очищали, как и ранее, обработкой соляной кислотой и промывкой дистиллированной водой. Однако данные таблицы свидетельствуют о том, что значительное количество NH₂-групп не превращается в изотиоцианатные, вероятно, вследствие пространственных затруднений, встречающихся при образовании дитиокарбаматов и особенно дитиокарбамата триэтиламмония. Поэтому в ИК-спектре продукта реакции, полученного с помощью этилхлорформиата, обнаруживается интенсивная полоса поглощения при 1740 см^{-1} , характерная для групп COOC₂H₅, образовавшихся при ацилировании свободных NH₂-групп.

При получении 2,4-дитиосемикарбазидополистирола использованы образцы 2,4-диизотиоцианатополистирола, синтезированные только методом тиофосгенирования. Для этого 2,1 г полимера, 1,5 мл (50%) гидразингидрата и 3 мл диметилформамида перемешивали 1 час при комнатной температуре и 3 часа при 50°. Конец реакции определяли по исчезновению в ИК-спектре продукта реакции полосы поглощения NCS-групп в области 2100 см^{-1} . Полимер промывали многократно водой и сушили до постоянного веса. Выход 2,45 г (86%, считая на исходный 2,4-динитрополистирол). Найдено, %: N 25,94; 25,63. Вычислено (в случае 100%-ного содерж-

жания тиосемикарбазидных групп), %: N 29,74; содержание тиосемикарбазидных групп в полимере составляло 86–88 %.

Полученный полимер представлял собой светло-коричневый порошок, нерастворимый в органических растворителях, но набухающий в ДМФ и ДМСО. При термическом анализе разложение полимера обнаруживается при температуре выше 250°; в кипящем растворе соляной кислоты он постепенно гидролизуется (выделяется сероводород). 2,4-Дитиосемикарбазид полистирола при нагревании реагирует с альдегидами и кетонами и может представлять интерес как полимерный реагент.

Кишиневский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
11 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Барба, А. М. Шур, Авт. свид., 229479, 1968.
2. И. С. Шмидт, П. М. Кочергин, Авт. свид., 169503, 1965.
3. Е. П. Генриков, В. А. Вильшанский, А. И. Юрженко, Авт. свид. 168440, 1965.
4. Н. А. Барба, Я. Е. Гуцу, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 19, 109, 1974.

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ НА СПЕКТР РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОЛИБРОМОПРЕНЕ

*Ованесов Г. Т., Саркисян З. Г., Кабалян Ю. Е.,
Баранов В. Г.*

В процесс кристаллизации полимеров значительный вклад вносит изменение конформационной энтропии системы при вовлечении части макромолекулярной цепи в кристалл [1–3]. Уменьшение энтропии системы при переходе из аморфного состояния в кристаллическое определяется стремлением системы к равновесию. Существование хаотически свернутых макромолекул в аморфном состоянии приводит к образованию единичных структурных элементов (кристаллитов). Складывание макромолекул в кристаллите [4] не позволяет осуществить полностью переход полимера в кристаллическую фазу. Неотъемлемой частью закристаллизованного полимера являются дефекты надмолекулярных организаций (НМО). Особенностью гибкоцепных полимеров (каучуков) является их малая степень кристалличности. Аморфная фаза таких систем включает дефекты НМО и молекулы, не способные к кристаллизации [5, 6].

Кинетические свойства полимерных систем в переменном внешнем поле сил позволяют выделить вклад различного типа структурных элементов в процесс релаксации и охарактеризовать вид НМО [7].

Цель настоящей работы заключается в изучении спектра механических релаксационных процессов в зависимости от вида надмолекулярной кристаллической структуры полибромопрена.

В связи с возможностью использования в промышленности полибромопрена в качестве основы kleев изучение влияния вида НМО на спектр релаксационных процессов позволяет установить связь между надмолекулярной кристаллической структурой и механическими свойствами kleевого шва.

Изучаемый бромопреновый каучук получали при эмульсионной полимеризации бромопрена (температура полимеризации 10°) с использованием в качестве регулятора меркаптана. Высокая регулярность молекулы