

УДК 541.64:547.425

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТИИРАНОВ

© 1996 г. Г. П. Белоновская

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 25.07.95 г.

В обзоре кратко изложены результаты исследований процессов полимеризации и сополимеризации циклических тиоокисей, выполненных при консультациях академика Б.А. Долгоплоска. Представлены закономерности полимеризации метилтиирана под влиянием систем различного типа (LiC_4H_9 , $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{--H}_2\text{O}$) и рассмотрены данные по статистической и блок-сополимеризации тииранов с их кислородными аналогами, изотиоцианатами и акрилонитрилом. Описан оригинальный метод формирования взаимопроникающих полимерных сеток, разработанный в ходе исследований совместной полимеризации тииранов и ряда других мономеров с дизотиоцианатами.

МАСТЕР-КЛАССЫ АКАДЕМИКА Б.А. ДОЛГОПЛОСКА

В начале 60-х годов стало известно, что заведующий лабораторией ИВС АН СССР, наш шеф – Борис Александрович Долгоплоск по приглашению академика Н.Н. Семенова переезжает в Москву для работы в ИХФ АН СССР, да еще увозит с собой своего зама Е.И. Тинякову и одного из молодых ведущих сотрудников Л.М. Романова. Это было большим ударом для нашей большой, дружной и работоспособной лаборатории. Как сложится в дальнейшем наша научная жизнь, можно ли сохранить лабораторию, направление исследований? Постепенно стало ясно, что среди нас нет адекватной (даже в приближении) Борису Александровичу личности, которая могла бы возглавить лабораторию и обеспечить ее оригинальными направлениями работ.

В этой тревожной обстановке мы жили более года, в течение которого завершались старые работы, постепенно охлаждался наш творческий пыл, угасали дружеские и человеческие связи. Стало очевидным, что лаборатория в прежнем составе и с прежним направлением и объемом научных исследований не сохранится.

И действительно, к концу 1962 г. произошел распад лаборатории. После различных преобразований были созданы лаборатории Б.Л. Ерусалимского, В.А. Кропачева (слившаяся с лабораторией С.Н. Ушакова) и наша небольшая группа. Этой группе, в которую входили научные сотрудники Ж.Д. Чернова, Л.А. Коротнева, Ю.П. Кузнецова, Л.С. Андрианова, Г.А. Погоцкая, Е.В. Кручинина и их помощники, Борис Александрович перед отъездом предложил начать исследования в совершенно новой для нас, да и для него области – полимеризации и сополимеризации серосодержащих гетероциклических соединений (алкиленсульфидов) с целью синтеза полимеров, содержащих моносульфидные связи в основной цепи. Следует отметить, что в нашей стране эти

соединения, именуемые также α -тиоокисями или тииранами, изучали лишь в областях, весьма далеких от химии высокомолекулярных соединений, а систематические исследования процессов полимеризации тииранов проводились только в лаборатории макромолекулярной химии Парижского университета под руководством П. Сигвальта, о чем мы узнали лишь из их первых публикаций в 1964 г. Позднее в лаборатории Б.А. Кренцеля (ИНХС РАН) проводились оригинальные исследования по полимеризации алкиленсульфидов, протекающей по механизму донорно-акцепторного взаимодействия мономера с растворителем с образованием комплексов с переносом заряда.

Мы приняли предложение Бориса Александровича, проводили его в Москву и самостоятельно включились в реализацию этой специфической, сложной и чрезвычайно интересной работы. Я написала “самостоятельно”, но это не совсем справедливо, поскольку мы остались с Борисом Александровичем в тесном контакте и в течение долгих лет (примерно до 1980 г.) имели счастье обсуждать наиболее сложные детали наших исследований при его, сначала довольно частых (3–4 раза в год), а затем и более редких, но по-прежнему чрезвычайно плодотворных посещениях Ленинграда, ВНИИСКА и нашего института.

Мы тщательно готовились к встречам с Борисом Александровичем, суммировали результаты экспериментальных исследований, составляли таблицы и графики, формулировали основные выводы и, естественно, готовили “пакет” вопросов шефу. Вокруг Бориса Александровича собиралась практически вся группа, ибо обсуждение с ним проблемы, его вопросы, его анализ результатов работы и формулировки выводов часто меняли наши представления, приводили к постановке новых экспериментов, переосмысливанию полученных результатов. Это была настоящая школа научного мышления, анализа результатов экспе-

риментальных исследований, формулировки новых задач.

Это были типичные мастер-классы научной работы подобно музыкальным мастер-классам, проводимым, например, М. Ростроповичем во время приездов в Россию. Мы ждали этих встреч, как ожидают свиданий с близкими людьми. Одновременно нам представлялось, что и Борис Александрович не без интереса беседовал с нами, и это также поднимало общий тонус нашей работы.

В конце 70-х годов Борис Александрович перестал бывать в Ленинграде, наши научные связи, естественным образом, затихли, но мы счастливы, что в научной жизни был этот удивительный период живого научного общения с ним.

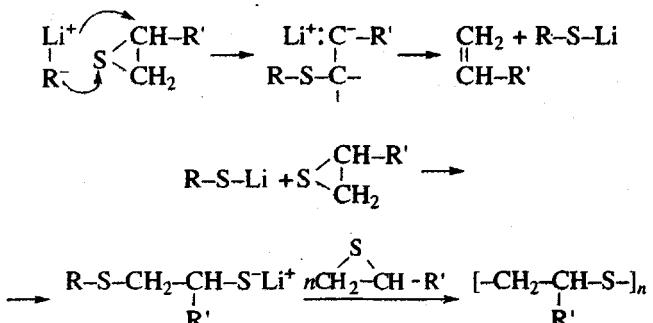
В настоящем обзоре по полимеризации и сополимеризации алкиленсульфидов рассмотрены основные результаты исследований, выполненных в ИВС АН СССР в соавторстве с Борисом Александровичем в период его блестящих мастер-классов в Ленинграде.

К моменту постановки настоящего исследования сведения по изучению процессов полимеризации тиiranов, в отличие от их кислородных аналогов – оксиранов, были весьма ограничены и носили качественный характер. В связи с этим нашей задачей явилось более детальное изучение механизма полимеризации и сополимеризации тиiranов, в основном метилтиирана (МТ) и тиетана под влиянием каталитических систем анионного, катионного и координационного типов.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛКИЛЕНСУЛЬФИДОВ

Полимеризация метилтиирана под влиянием литийорганических соединений (RLi) [1–4]

В отличие от оксиранов нуклеофильная атака RLi в реакциях с тиiranами осуществляется не на углеродный атом, а на атом серы, координированный с RLi. При разрыве связи C-S гетероцикла протекает реакция элиминирования серы с образованием меркаптида лития, который является инициатором реакции полимеризации, протекающей по механизму “живых” цепей



Реакционная способность центра $-\text{S}^-\text{Li}^+$ в значительной степени определяется наличием в сис-

теме сольватирующих агентов, таких, как ТГФ или гексаметилфосфортриамид (ГМФА), и процесс полимеризации МТ развивается только в их присутствии. В ТГФ полимеризация МТ осуществляется без фиксируемого индукционного периода до полного исчерпания мономера. В этой системе меркаптид лития находится в среде двух электронодонорных агентов ($\epsilon_{\text{МТ}} = 10.2$, $\epsilon_{\text{ТГФ}} = 7.6$), а диэлектрические свойства среды определяются в основном мономером. Роль ТГФ состоит в создании сольватированных, разделенных ионных пар повышенной активности типа $-\text{S}^-\text{Li}^+ - \text{O}-\square-$ и проявляется наиболее существенно в актах роста полимерной цепи при температуре $-20 \dots +30^\circ\text{C}$. Кинетическими исследованиями показано, что начальная скорость полимеризации МТ на сольватированных ТГФ ионных парах в ~40 раз превышает таковую при полимеризации МТ в растворе бензола на контактных ионных парах $-\text{S}^-\text{Li}^+$.

Уравнение скорости процесса имеет вид

$$v_p = k_p[\text{LiSR}][\text{MT}]^2[\text{TGF}]$$

Общая энергия активации процесса равна 49.3 ± 0.5 кДж/моль. Молекулярная масса ПМТ возрастает линейно с глубиной превращения, прямо пропорциональна $[\text{MT}]_0$ в интервале 2–8 моль/л, обратно пропорциональна $[\text{RLi}]_0$ и практически не зависит от температуры ($-30 \dots +20^\circ\text{C}$). Кривые ММР унимодальны с шлейфом в области высоких ММ и характеризуются величинами $M_w/M_n \rightarrow 1.5$, $M_z/M_n \rightarrow 1.33$. Такой характер ММР определяется явлением “псевдообрыва”, связанного с ассоциацией реакционных центров

$-\text{S}^-\text{Li}^+ - \text{S}^-\text{Li}^+$. Возможно также участие в этих процессах и моносульфидных связей полимерной цепи $-\text{S}^-\text{Li}^+$

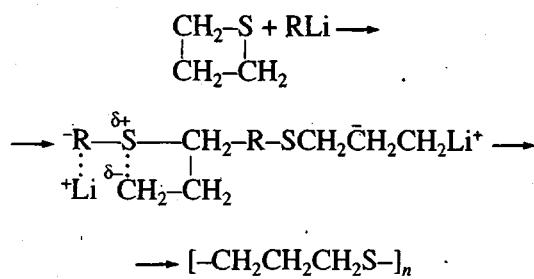
$-\text{R}-\dot{\text{S}}-\text{R}$. Следует отметить, что явление “псевдообрыва” имеет место и в случае проведения процесса на сольватированных ТГФ разделенных ионных парах.

Значительно выше реакционная способность $-\text{S}^-\text{Li}^+$ активных центров, сольватированных ГМФА. В толуоле при добавлении 5–10 моль ГМФА на 1 моль LiC_4H_9 полимеризация МТ может быть осуществлена при -78°C , а при замене толуола на ТГФ при этой же температуре процесс идет с неконтролируемой скоростью. Общая E_a реакции составляет 27.6 ± 0.5 кДж/моль.

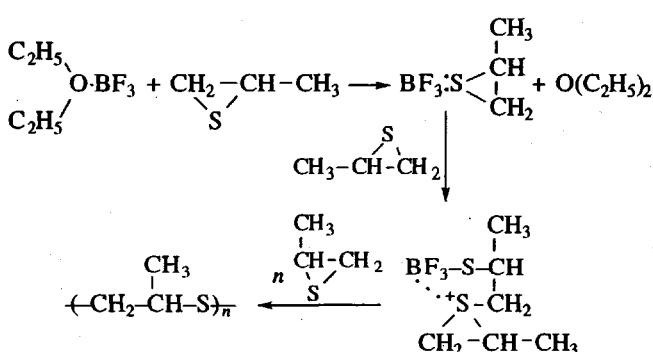
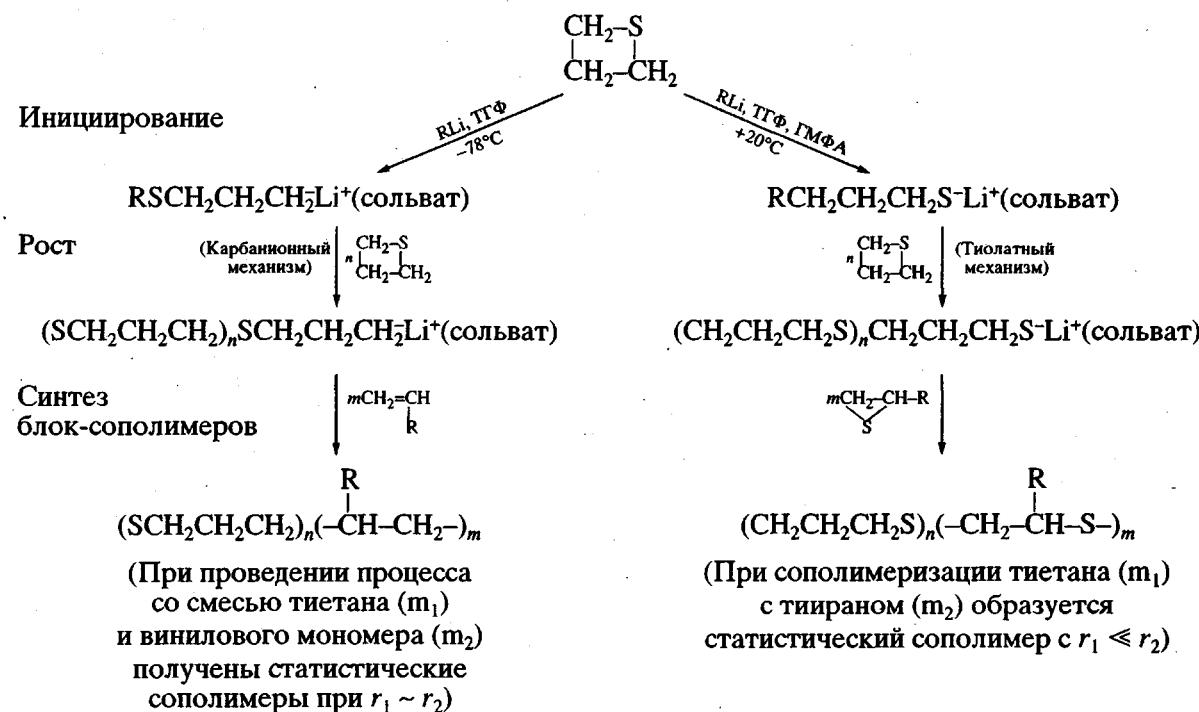
Анионная полимеризация тиетана (триметиленсульфида) [4]

При взаимодействии с RLi в растворе ТГФ при -78°C тиетан образует не меркаптид лития, как в случае тиiranов, а литийорганические соедине-

ния, инициирующие полимеризацию тиетана по карбанионному механизму



Процесс карбанионной полимеризации тиетана в ТГФ под влиянием RLi при -78°C осуществляется



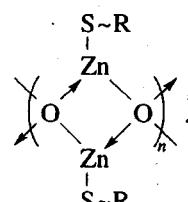
при повышении температуры полимеризации и после завершения процесса.

Наиболее вероятным представляется, что эти процессы обусловлены взаимодействием стабильного сульфониевого иона не только с мономером, но и с серой полимерной цепи, что приводит к развитию реакции передачи цепи с разрывом подобно тому, как было показано Н.С. Ениколоповым при изучении процессов полимеризации альдегидов и циклических окисей. Роль этой реакции на ранних стадиях превращения неизначительна, она возрастает при увеличении степени превращения и наиболее ощутима после завершения процесса. Прямым доказательством наличия реакции передачи цепи с разрывом является синтез блок-сополимеров типа $(CH_2CH_2S)_n(CH_2CHS)_{m'}(CH_2CH_2S)_p(CH_2CHS)_q$, при

Координационно-ионная полимеризация метилтиирана [5–9]

Катализитическую систему $Zn(C_2H_5)_2-H_2O$ (1 : 1), приготовленную гидролизом диэтилцинка в бензole, под влиянием которой осуществляется стереорегулярная полимеризация циклических окисей, в работах французских ученых под руководством П. Сигвальта относят также к стереорегулирующим и в случае полимеризации МТ. На стадии инициирования полимеризации МТ на этой системе, кроме связей $(-Zn-O-)_n$, $-Zn-C-$ и $-Zn-O-$, образуются также и связи $-Zn-S-$, по которым осуществляется рост цепи полимера. Сложность каталитической системы ограничивает возможность детального изучения закономерностей процесса. Методом ПМР нами установлено, что диэтилцинк (ДЭЦ) образует с МТ комплекс, гидролиз которого проходит с большой скоростью, без выделения гидроокиси цинка с образованием только группировок $(-Zn-O-)_n$ и связей $-Zn-S-$, по которым осуществляется рост полимерной цепи с $E_a = 92 \pm 1$ кДж/моль.

Однотипность реакционных центров обеспечивает хорошую воспроизводимость эксперимента и образование полимера с высоким уровнем регулярности построения цепи. Неочищенный от следов катализитической системы полимер (ПМТ) имеет очень высокие значения $[\eta] = 10\text{--}12 \text{ дL/g}$ и нестабилен в разбавленных растворах, что связано с нали-



чием в системе сложных агрегатов

В разбавленных растворах эти полимерные агре-

гаты разрушаются по лабильным $-Zn-O-$ координационным связям, и ПМТ может быть практически полностью освобожден от следов катализитической системы при переосаждении из подкисленного уксусной кислотой раствора в бензоле. Очищенный таким образом ПМТ аморфен и имеет обычную линейную зависимость $[\eta]$ от степени конверсии. Методами ЯМР 1H и ЯМР ^{13}C показано наличие в нем более 90% диад по типу "голова к хвосту" с примерно равным содержанием изо- и синдиотактических звеньев, что позволяет отнести систему ДЭЦ- H_2O к высокорегулирующей только по однородности раскрытия гетероцикла в актах роста цепи.

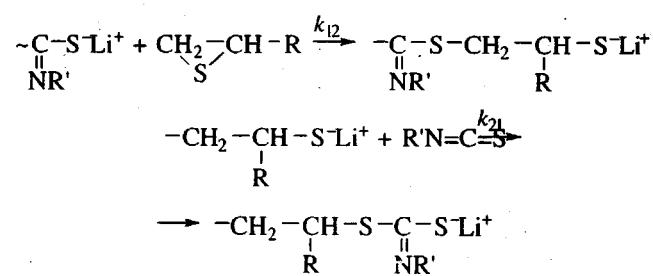
СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТИИРАНОВ С МОНОМЕРАМИ ИНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ [10-20]

Сополимеризация тиранов с изотиоцианатами [10–16]

Под влиянием возбудителей анионного типа этиленсульфид и МТ сополимеризуются с изотиоцианатами ($R'N=C=S$) с образованием сополимеров строго чередующейся структуры типа $(-\text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\underset{\text{S}}{\text{CH}}}=\text{C}-\text{S}-\text{C}-\text{S}-)$, где $\text{R}=\text{CH}_3$ или H , а R' – арил

или алкил. Первичным актом в этом процессе является взаимодействие анионного инициатора с изотиоцианатом — мономером, не способным к гомополимеризации в условиях эксперимента, с образованием ионной пары $\text{C}\equiv\text{S}^+\text{Li}^-$, которая

инициирует альтернантную сополимеризацию изотиоцианата с тиранами с константами k_1 и k_2 .



На ранних стадиях превращения при любом соотношении мономеров и при их эквимольном соотношении на любой стадии процесса единственным продуктом является сополимер строгого чередующейся структуры $(-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{S}-\text{C}-\text{S}-)_n$,

причем кинетика реакции определяется скоростью раскрытия тиированового цикла. Процесс осуществляется до полного исчерпания сомономеров по механизму "живых" цепей. Существенно влияние на кинетику процесса комплексообразу-

ющих и сольватирующих агентов (ТГФ, ГМФА). Суммарная E_a процесса для системы тиiran-фенилизотиоцианат в ТГФ с добавкой ГМФА (2–5 моль на 1 моль LiR) составляет 56 ± 0.5 кДж/моль.

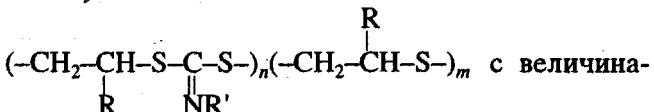
В процессе сополимеризации арилизотиоцианаты более реакционноспособны, чем алкилизотиоцианаты. При проведении сополимеризации МТ со смесью арил- и алкилизотиоцианатов вначале идет сополимеризация МТ с арилизотиоцианатом, и только после исчерпания последнего в процесс включается и алкилизотиоцианат. В результате этого формируются блок-сополимеры типа $(-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{S}-\text{C}-\text{S}-)_n(-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{S}-\text{C}-\text{S}-)_m$, в



которых значения n и m определяются содержанием изотиоцианатов в исходной смеси.

Свойства сополимеров определяются природой мономеров. Сополимеры арил- и алкилизотиоцианатов с этиленсульфидом кристалличны, но различаются по температуре плавления, тогда как сополимеры с МТ аморфны. Сополимеры, и в первую очередь сополимер этиленсульфида с фенилизотиоцианатом, обладают высокой радиационной устойчивостью, определенной по изменению деформационных кривых образцов сополимера, облученных различными дозами, и по выходу радикалов при γ -облучении сополимеров (-78°C).

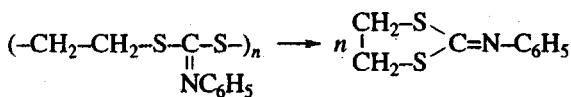
Можно было ожидать, что при избытке этиленсульфида или МТ в исходной смеси мономеров может формироваться блок-сополимер типа



ми n и m , зависящими от исходного состава. Изучение процесса сополимеризации фенилизотиоцианата с этиленсульфидом при избытке последнего в смеси показало, что в этих условиях, наряду с формированием блок-сополимера, протекает распад образовавшегося на первой стадии статистического сополимера. Реакция распада обусловлена атакой реакционного центра $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{Li}^+$ на атом углерода звена $-\text{S}-\text{C}-\text{S}-$



сополимера с формированием циклического димера – 2-фенилимин-1,3-дитиолана

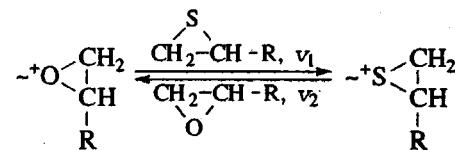


При замене этиленсульфида на МТ параллельно с процессом сополимеризации идет образование дитиолана $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{S} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{S} \end{array} \text{C=N-C}_6\text{H}_5$, который при более высокой температуре (65°C) уже на ранних стадиях превращения является единственным

ным продуктом распада сополимера. В присутствии ГМФА сополимеризация может быть осуществлена при температуре 0°C и при более низкой концентрации инициатора, что создает возможность синтеза блок-сополимеров типа $(-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{S}-\text{C}-\text{S}-)_n(-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{S}-)_m$ заданного состава.

Сополимеризация тиiranов с оксиранами [7, 9]

Катионная сополимеризация. Поскольку полимеризация кислород- и серосодержащих гетероциклов под влиянием инициаторов катионного типа протекает по “ониевому” механизму с большой скоростью, можно было предположить, что в результате их одновременной или последовательной координации на реакционном центре



может быть сформирован сополимер со статистическим или микроблочным распределением мономерных звеньев в цепи.

Кинетическими исследованиями мы показали, что переход оксониевого иона в сульфониевый (v_1) необратим, что исключает получение статистических сополимеров циклических окисей с тиокисяями, но открывает возможность синтеза их блок-сополимеров, как при проведении совместной полимеризации, так и при введении тиiranов к “живым” полимерам окиси. Синтез блок-сополимеров должен осуществляться в мягких условиях, чтобы исключить или ограничить развитие реакций передачи цепи с разрывом, изменяющих величины блоков, ММ и ММР сополимеров.

Сополимеризация под влиянием системы $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{H}_2\text{O}$ [9]. При полимеризации гетероциклических соединений под влиянием систем координационно-ионного типа процессу раскрытия гетероцикла предшествует его координация на реакционном центре. Поскольку с ДЭЦ оксираны и их серные аналоги образуют комплексы примерно равной прочности, то в процессе их совместной полимеризации в присутствии каталитической системы ДЭЦ-вода становится возможным формирование сополимера со статистическим распределением звеньев в цепи.

При сополимеризации МТ с окисью пропилена или окисью этилена в широком интервале концентраций мономеров под влиянием системы $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2-\text{H}_2\text{O}$ ($1 : 0.5-1 : 1$), приготовленной гидролизом в бензole, были получены статистические сополимеры, обогащенные серосодержащим компонентом. В значительной степени законо-

мерности процесса определяются температурой проведения полимеризации. При температуре ниже 20°C формируется только гомополимер МТ. С повышением температуры возрастает скорость процесса и увеличивается доля окиси пропилена в сополимере. При 75°C и исходном составе сомономеров 75% окиси пропилена и 25% МТ получен сополимер, содержащий более 20% окиси пропилена. Статистический характер распределения звеньев в сополимере доказан рентгеноструктурным анализом и методом ПМР.

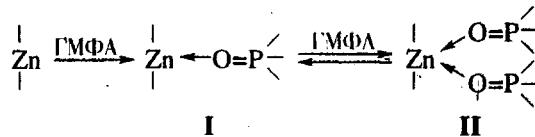
Анионная и координационно-ионная сополимеризация МТ с акрилонитрилом [17–20]. Кинетические особенности процесса анионной полимеризации МТ с акрилонитрилом обусловлены наличием в системе двух типов реакционных центров $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{S}^-\text{Me}^+$ и $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{Me}^+$, существующими



венно различающихся по реакционной способности в актах перекрестного роста. В качестве растворителя в процессе сополимеризации использовали ДМФА, в качестве инициаторов – *трет*-бутоксид лития или карбазил натрия. Процесс проводили в интервале –50 ... +20°C. Реакционная способность акрилонитрила и МТ в процессе анионной сополимеризации существенно различается, о чем свидетельствуют величины констант сополимеризации, равные 67 ± 8 и 0.02 ± 0.02 соответственно. При сополимеризации формируется композиционно-неоднородный сополимер, по мере углубления процесса приближающийся по структуре к блок-сополимеру. При увеличении продолжительности процесса возрастает содержание МТ в сополимере, но одновременно наблюдается существенное уменьшение его характеристической вязкости. Ответственными за изменение ММ сополимера являются фрагменты полиакрилонитрила, в которых под влиянием нуклеофильных агентов осуществляются процессы деструкции полимерных цепей и внутрицепной циклизации по группам CN. Наличие таких процессов исключает возможность получения статистических сополимеров в условиях совместной анионной полимеризации МТ и акрилонитрила.

Синтез статистических сополимеров МТ и акрилонитрила может быть реализован при использовании в качестве инициатора системы координационно-ионного типа ДЭЦ–ГМФА в отсутствие растворителя. Константы равновесного комплексообразования K_k каждого из компонентов системы (ГМФА, акрилонитрил, МТ) с ДЭЦ определены методом ПМР и равны соответственно ($7.0, 0.06$ и 0.24) $\times 10^{-3}$ м³/моль. Поскольку K_k для ГМФА превосходит таковые для моно-

меров, каталитическая система приготавливается *in situ* с образованием комплексов типа

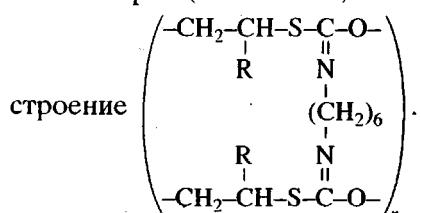


По полярной связи $Zn\leftarrow O-$ осуществляется координация акрилонитрила и МТ с образованием связей $-Zn-S-$ и $-Zn-C-$, которые являются ответственными за процесс формирования статистического сополимера. Сополимеризацию акрилонитрила с МТ проводили при 20–50°C в массе при $[ДЭЦ]_0 = 0.5$ моль/л. Статистическая сополимеризация акрилонитрила с МТ осуществляется только при $[ГМФА]_0/[ДЭЦ]_0 = 1 : 1-2 : 1$, однако при эквимольном соотношении ГМФА и ДАЦ наряду с формированием сополимера ($r_{\text{акрилонитрил}} = 3.4 \pm 0.8, r_{\text{МТ}} = 1.2 \pm 0.6$) имеет место и гомополимеризация МТ, тогда как для системы $[ГМФА]_0 : [ДЭЦ]_0 = 2 : 1$ реализуется только статистическая сополимеризация. Наиболее вероятно, что в первом случае в системе образуются комплексы двух типов (I и II), во втором – преимущественно комплекс типа II. Скорость процесса в последнем случае возрастает и относительная реакционная способность акрилонитрила повышается ($r_{\text{акрилонитрил}} = 85 \pm 7, r_{\text{МТ}} = 1 \pm 0.9$). При дальнейшем увеличении $[ГМФА]_0$ возрастает ионный характер связи $Zn-X-$, что способствует внедрению мономеров, преимущественно акрилонитрила, без предварительной координации, и при $[ГМФА]_0 : [ДЭЦ]_0 > 5 : 1$ практически осуществляется только гомополимеризация акрилонитрила. Методом ПМР доказана микроблочная структура сополимера акрилонитрила с МТ и оценены длины последовательностей однотипных звеньев. Процесс сополимеризации в выбранных условиях свободен от вторичных реакций, изменяющих структуру и ММР сополимеров.

Совместная полимеризация тиранов с дизоцианатами (синтез взаимопроникающих полимерных сеток) [21–24]

В 1965 гг. появились сообщения о возможности сополимеризации тиранов с дизоцианатами под влиянием третичных аминов, в результате которых для системы гексаметилендиизоцианат (ГМДИ)–тиран формируется спицовый чередующийся прозрачный сополимер с температурой размягчения ~250°C, который, по предположе-

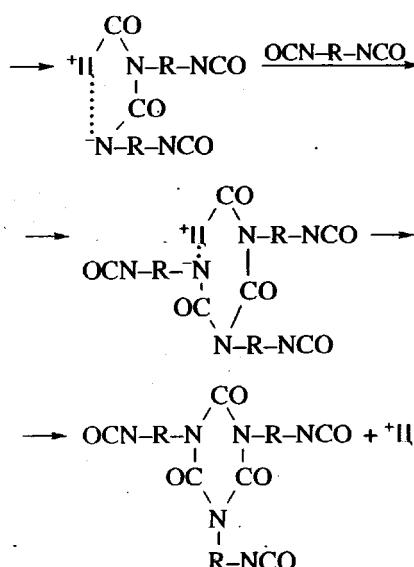
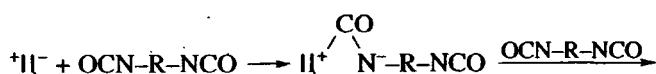
нию авторов (В.С. Этлис, А.П. Синеоков), имеет



Мы изучили совместную полимеризацию диизоцианатов (M_1) с тииранами (M_2) под влиянием третичных аминов (триэтиламин, тетраметилэтилендиамин, 1,4-диазабицикло-[2,2,2]октан). Наиболее эффективно процесс формирования прочных, прозрачных пластиков осуществляется в блоке для пар: толуилендиизоцианат (ТДИ)-МТ и ГМДИ-этиленсульфид при $[M_1] : [M_2] = 2 : 1$. В полярных растворителях образуются прозрачные блоки, разрушающиеся при удалении растворителя, в неполярных на первых стадиях процесса наблюдается выпадение осадка. При увеличении содержания M_2 (особенно для этиленсульфифда) выше указанного образуются опалесцирующие и непрозрачные пластики. Процесс образования такого типа полимерных материалов осуществляется по цвиттер-ионному механизму на цвиттер-ионе $R_3N^+CH_2-CH-S-(^{+}\text{Ц}^-)$.



По содержанию серы на различных стадиях превращения и методом ИК-спектроскопии показано, что в системе последовательно осуществляются два процесса. В первом из них, под влиянием $^{+}\text{Ц}^-$ происходит циклотримеризация диизоцианатов



В результате формируется пространственная, набухающая в тииране жесткая изоциануратная сетка. Вслед за завершением данного процесса,

регенерированный $^{+}\text{Ц}^-$ инициирует гомополимеризацию тиирана, зафиксированного в сетке и ориентированного за счет полярного взаимодействия, т.е. осуществляется его матричная полимеризация. Эти своеобразные сетчатые системы представляют собой новый тип взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС), публикации о которых Сперлинга, Аллена и др. авторов появились в 1969–70 гг. Полученные нами композиции относятся к классу полу-ВПС, в которых сочетаются сетчатая (полиизоцианат) и линейная (политииран) компоненты. Процесс формирования подобной системы можно представить следующей схемой:



↗ изоциануратный цикл, ↗ линейный политииран.

В модельных условиях мы показали, что четкое разделение процессов циклотримеризации диизоцианата и полимеризации тиирана связано с тем, что образующийся в первом акте тример взаимодействует с первичным $^{+}\text{Ц}^-$, и оба процесса осуществляются не под влиянием первичного цвиттер-иона, а на активированном тримером цвиттер-ионе ($^{+}\text{Ц}_T^-$). Это значительно повышает общую E_a полимеризации МТ (до 37.6 кДж/моль при 35–50°C) по сравнению с таковой для гомополимеризации МТ в отсутствие тримера под влиянием $^{+}\text{Ц}^-$ (10.5 кДж/моль при 20–40°C). В результате в реальной системе возникает необходимость подъема температуры для осуществления полимеризации M_2 при формировании полу-ВПС.

Методами электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии, спектра мутности, диэлектрической релаксации, сорбции изучена структура и некоторые свойства полу-ВПС. Установлено, что композиции являются неоднородными аморфными системами с размером неоднородностей, соответствующим коллоидному уровню. Деформационно-прочностные свойства полу-ВПС определяются как природой M_1 и M_2 , так и их соотношением. Так, в системе ТДИ-МТ, взятых в мольном соотношении 2 : 1 образуются прочные, прозрачные, слегка окрашенные в желтый цвет стекла с температурой размягчения ~250°C. При увеличении доли МТ в исходной смеси получены своеобразные усиленные каучуки. Полу-ВПС такого строения в виде прочных про-

зрачных стекол могут быть синтезированы при замене МТ другими полярными мономерами (метилметакрилат, метилакрилат, акролеин, акрилонитрил). При использовании в качестве М₂ бифункциональных олигомеров формируются полные ВПС, в которых совмещаются две сетки, представляющие собой прозрачные термостойкие пластики.

В заключение следует отметить, что наша публикация с Б.А. Долгоплоском в "Докладах АН СССР" [21] о создании нового типа ВПС явилась одной из первых в стране.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коротнева Л.А., Белоновская Г.П., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 171. С. 129.
2. Коротнева Л.А., Белоновская Г.П., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 178. С. 1084.
3. Коротнева Л.А., Белонофская Г.П., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1968. Т. 10. № 1. С. 4.
4. Коротнева Л.А. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1969.
5. Кузнецов Ю.П., Белоновская Г.П., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 7. С. 475.
6. Кузнецов Ю.П., Белоновская Г.П., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 3. С. 551.
7. Belonovskaja G.P., Kuznetsov Yu.P., Dolgoplosk B.A. // Kinetics and Mechanism of Polyreactions. Budapest, 1969. V. 1. P. 381.
8. Belonovskaja G.P., Kuznetsov Yu.P., Dolgoplosk B.A. // Eur. Polym. J. 1979. V. 15. P. 187.
9. Кузнецов Ю.П. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1977.
10. Чернова Ж.Д., Белоновская Г.П., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 178. С. 376.
11. Чернова Ж.Д., Белоновская Г.П., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 2. С. 144.
12. Чернова Ж.Д., Белоновская Г.П., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 7. С. 521.
13. Чернова Ж.Д., Белоновская Г.П., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 7. С. 543.
14. Чернова Ж.Д., Белоновская Г.П., Долгоплоск Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 9. С. 676.
15. Belonovskaja G.P., Chernova Zh.D., Dolgoplosk B.A. // Eur. Polym. J. 1972. V. 8. P. 35.
16. Чернова Ж.Д. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1971.
17. Пороцкая Г.А., Белоновская Г.П., Долгоплоск Б.А. А. с. 737411 СССР // Б. И. 1980. № 20.
18. Polotskaja G.A., Kuznetsov Yu.P., Belonovskaja G.P. // Acta Polymerica. 1984. В. 35. № 3. S. 189.
19. Belonovskaja G.P., Kuznetsov Yu.P., Kruchinina E.V. // Acta Polymerica. 1983. В. 34. № 11/12. S. 708.
20. Пороцкая Г.А. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1986.
21. Белоновская Г.П., Андрианова Л.С., Долгоплоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 212. № 3. С. 615.
22. Belonovskaja G.P., Chernova Zh.D., Dolgoplosk B.A. // Eur. Polym. J. 1976. V. 12. № 11. P. 817.
23. Чернова Ж.Д., Белоновская Г.П., Долгоплоск Б.А., Андрианова Л.С. Структура и свойства полимеров. Л.: Наука, 1989. С. 120.
24. Андрианова Л.С. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1987.

Polymerization and Copolymerization of Thiiranes

G. P. Belonovskaya

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract—The review gives a brief survey of the results of the studies on polymerization and copolymerization of thiooxides, which were conducted under the general guidance of the late Academician B.A. Dolgoplosk. The regularities of polymerization of methylthiirane with various catalytic systems (e.g., LiC₄H₉, BF₃ · O(C₂H₅)₂, and Zn(C₂H₅)₂ · H₂O) are presented and the data on statistical and block copolymerization of thiiranes with their oxygen-containing analogs, isothiocyanates, and acrylonitrile are discussed. A method for the preparation of interpenetrating polymer networks, which was developed in the studies of copolymerization of thiiranes and some other monomers with diisocyanates, is described.