

УДК 541.64:542.952:547.538.141

ТРЕХМЕРНАЯ РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА С ДИВИНИЛСУЛЬФИДОМ В РЕЖИМЕ “ЖИВЫХ” ЦЕПЕЙ В ПРИСУТСТВИИ N,N'-бис-(ВИНИЛОКСИЭТИЛ)ТИУРАМДИСУЛЬФИДА

© 2004 г. С. В. Амосова, Е. И. Бирюкова, Э. И. Бродская, С. А. Живетьева, Р. А. Громкова

*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского
Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1*

Поступила в редакцию 14.04.2003 г.
Принята в печать 28.10.2003 г.

Осуществлен синтез трехмерных сополимеров стирола с дивинилсульфидом в присутствии агента “живой” радикальной полимеризации – N,N'-бис-(винилоксиэтил)тиурамдисульфида. Разработана экспресс-методика определения состава сополимеров с помощью ИК-спектроскопии. Изучены реакционная способность мономеров, состав сополимеров и кинетические закономерности полимеризации. Сдвиг значений конверсий, при которых наблюдается гелеобразование, в сторону высоких глубин превращения свидетельствует о том, что сополимеризация протекает в режиме “живых” цепей.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие ведутся интенсивные исследования “живой” радикальной полимеризации, появилось несколько обзоров [1–3]. В такой перспективной области, как “живая” трехмерная полимеризация, сделаны лишь первые шаги [4–7].

Нами синтезирован новый класс мономеров-инифертеров – производных N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты, которые являются инициаторами “живой” радикальной полимеризации. Производные N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты исследованы в полимеризации и в качестве мономеров, и в качестве иницифертеров. Моделируя условия для проявления этих свойств, можно получать регулируемые по составу и свойствам сополимеры. Так, использование их в качестве иницифертера позволяет получать блок-сополимеры, а последовательное использование свойств мономера и иницифертера – привитые сополимеры [8–10]. Как инициаторы трехмерной радикальной полимеризации производные N-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты исследованы не были.

Дивинилсульфид (ДВС) стал доступен, благодаря нашим разработкам высокоэффективных,

одностадийных способов его получения на базе ацетилена и простейших сернистых соединений [11].

Нами широко развито направление по использованию ДВС в качестве сшивающего агента в синтезе ионообменных смол и сорбентов, которые обладают уникальными свойствами и по основным показателям превосходят применяемые в настоящее время сорбционные материалы с использованием дивинилбензола [12]. Для использования ДВС в качестве сшивающего агента возникает необходимость подробного исследования закономерностей полимеризации с его участием.

Сорбенты, полученные методом радикальной полимеризации, характеризуются микронеоднородной структурой, которая является прямым следствием цепного механизма формирования макромолекул [13]. Проведение трехмерной радикальной полимеризации в режиме “живых” цепей можно рассматривать как потенциально высокоэффективный инструмент макромолекулярного дизайна. При “живом” механизме трехмерной полимеризации вместо обычного (цепного) режима осуществляется ступенчатый режим, что позволяет снизить дефектность пространственной структуры сорбентов [5]. Цель настоящей работы – исследование закономерностей образования трехмерных сополимеров на основе стиро-

E-mail: amosova@iioch.irk.ru (Амосова Светлана Викторовна).

ла в присутствии инициатора “живой” радикальной полимеризации – *N,N'*-бис-(винилоксиэтил)тиурамдисульфида (ВТДС) и сшивающего агента – ДВС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ДВС и ВТДС синтезировали по методикам [14, 15]. Стирол очищали от ингибитора вакуумной перегонкой. Реакционную смесь дегазировали в вакууме методом замораживания – размораживания до остаточного давления 1.33 Па. Сополимеры высаживали в гексан, многократно промывали серным эфиром, высушивали в вакууме до постоянной массы. Гомополимеризацию ДВС проводили в массе в присутствии ВТДС при 333 К в течение 30 дней при содержании ВТДС 0.1–0.01 моль/л.

ИК-спектры поглощения измеряли на спектрометре “Bruker IFS 25” в таблетках с KBr. В ИК-спектрах сополимеров стирола с ДВС наблюдаются характеристические полосы, обусловленные колебаниями групп C_6H_5 (537, 697, 757, 1451, 1584, 1601 cm^{-1}) и $CH_2=CH-S$ (875, 960, 1582 cm^{-1}). Полоса боковых связей ДВС (1582 cm^{-1}) накладывается на полосу бензольного кольца (1582 cm^{-1}), но эта трудность решена при помощи удачного выбора эталонных соединений при разработке простого и удобного экспресс-метода определения винилтиогрупп в сополимерах. Для построения калибровочной прямой использованы эталонные соединения: метилвинилсульфид и этилбензол как аналоги структурных звеньев сополимера стирола с ДВС. В ИК спектре метилвинилсульфида полоса валентного колебания двойной связи находится при 1584 cm^{-1} . В ИК-спектре этилбензола полосы скелетного колебания бензольного кольца проявляются при 1583 и 1604 cm^{-1} . Для количественного определения содержания звеньев стирола и ДВС в сополимерах использовали отношение оптических плотностей в максимумах полос в области 1580 и 1600 cm^{-1} . Построена калибровочная зависимость отношения оптических плотностей этих полос от мольного содержания эталонных соединений – метилвинилсульфида и этилбензола в их смесях:

$$y = 5.601(\pm 0.145)x + 0.529(\pm 0.067) \quad (1)$$

при $n = 6$, $R = 0.998$, $SD = 0.106$, где y – отношение оптических плотностей полос 1584 и 1604 cm^{-1} ,

x – отношение мольных количеств эталонных соединений, n – количество эталонных смесей.

Этилбензол очищали по методике [16], метилвинилсульфид синтезировали по методике [17]. ПС, полученный в массе с ДАК, в качестве инициатора имел ММ, равную 1.2×10^3 .

Для подтверждения результатов, полученных экспресс-методикой, независимо методом ИК-спектроскопии определено содержание звеньев стирола и ДВС с боковыми винилтиогруппами в сополимере. Для количественного определения звеньев стирола также использовали полосу скелетных колебаний бензольного кольца 1601 cm^{-1} в спектре сополимеров и ПС.

Содержание винилтиогрупп определяли по полосе валентного колебания двойной связи в ИК-спектрах сополимера относительно метилвинилсульфида (1582 и 1584 cm^{-1} соответственно). Так как в ИК-спектре ПС в области 1580 cm^{-1} имеется полоса скелетных колебаний бензольного кольца ($D^{1582}/D^{1601} = 0.525$), содержание винилтиогрупп D_c рассчитывали по формуле

$$D_c = D^{1582} - 0.525D^{1601}. \quad (2)$$

Растворитель CCl_4 . Относительная ошибка определения $\pm 10\%$.

Константы сополимеризации рассчитывали нелинейным методом “подбора кривых”, включающим 6 итераций по методике [18]. Кинетику трехмерной полимеризации исследовали при 343 К на изотермическом микрокалориметре МКДП-2 в режиме прямой регистрации скорости тепловыделения с применением прецизионного преобразователя сигналов “Теркон” и расчетных программ, предоставленных предприятием “Термэкс-П” (при Институте химии нефти СО РАН, Томск).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены данные по исследованию сополимеризации стирола с ДВС в присутствии ВТДС при конверсиях до 5%. На основании данных изменения состава сополимеров от исходного соотношения мономеров в реакции рассчитаны константы сополимеризации, из которых следует, что реакционная способность стирола (M_1) и ДВС (M_2) в сополимеризации, инициированной

Таблица 1. Зависимость состава сополимеров от исходного соотношения мономеров (333 К, в массе, [ВТДС] = 0.01 моль/л, продолжительность реакции 44 ч)

Исходное содержание стирола, мол. %	Выход, %	Элементный состав сополимера, %			Содержание звеньев стирола в сополимере, мол. %
		С	Н	S	
30	0.25	71.31	9.16	18.37	45
30	1.0	75.71	8.63	14.66	57
50	1.75	78.17	8.02	10.92	72
50	4.95	79.88	8.07	9.82	73
70	3.25	84.00	7.93	6.93	81
70	5.0	83.61	7.84	6.89	84
90	4.50	86.57	9.39	2.11	94
90	4.75	87.82	8.75	2.41	95

ВТДС, не отличается от их активности при иницировании с помощью ДАК [19]. Значения констант сополимеризации в обоих случаях соизмеримы: $r_1 = 2.03$, $r_2 = 0.32$ (ВТДС) и $r_1' = 1.90$; $r_2' = 0.47$ (ДАК). Величина $r_1 > 1$ свидетельствует о большей активности радикала стирола в реакциях со своим мономером, чем с ДВС; величина $r_2 < 1$ – о меньшей активности радикала ДВС в реакциях гомополимеризации, чем в реакциях перекрестного роста цепи.

Стирол является мономером, который активно полимеризуется в присутствии новых инициаторов – производных *N,N'*-бис-(винилоксиэтил)дитиокарбаминовой кислоты [8–10]. Для ДВС такие данные отсутствуют. Поставленные опыты по получению гомополимера ДВС в присутствии ВТДС показали, что при большой склонности ДВС к спонтанной полимеризации под действием тепла и света [11] образуются лишь следы (1.0–1.3%) полидивинилсульфида (ампулы с реакционной смесью нагревали при 333 К). Таким образом, ВТДС не является инициатором для ДВС, и при сополимеризации со стиролом ДВС должен в основном взаимодействовать с радикалами стирола.

Данные о зависимости состава сополимеров стирола с ДВС, полученных в присутствии ВТДС, от исходного соотношения мономеров и продолжительности реакции приведены в табл. 2. С повышением содержания стирола в исходной мономерной смеси от 10 до 90 мол. % возрастает выход сополимеров при одной и той же продолжительности реакции. Так, при проведении полимеризации в течение 168 ч в опыте 1д выход составляет

2.46%, а в опыте 5д – 93.87%. С увеличением продолжительности реакции при одинаковом соотношении мономеров незначительно изменяется состав сополимеров. Эти результаты свидетельствуют о присоединении молекул ДВС к растущему макрорадикалу через четко определенное количество стирольных звеньев.

При трехмерной полимеризации в начале процесса формируется промежуточный продукт с боковыми винильными группами, способными продолжать реакцию. В цепном росте полимеров образование трехмерной сетки происходит, как правило, уже при конверсии меньше 1%, так как после каждого акта иницирования цепь практически мгновенно достигает длины $N = 10^2$ – 10^4 звеньев. В режиме “живых” цепей цепной механизм роста трансформируется в ступенчатый, в котором при каждом акте иницирования происходит прирост цепи всего на одно звено. Следствием этого является уменьшение на 1–2 порядка приведенной скорости полимеризации и увеличение конверсии, при которой наблюдается точка гелеобразования [6]. В связи с этим при реализации трехмерной полимеризации в режиме “живых” цепей можно определять промежуточные продукты с боковыми двойными связями и контролировать формирование трехмерной структуры.

Состав сополимеров, рассчитанный по данным элементного анализа, отражает только вхождение звеньев ДВС в полимерную цепь, но не позволяет определить, сохраняются ли боковые винилтиогруппы. Нами разработана экспресс-методика количественного определения звеньев сополимеров (метод ИК-спектроскопии) и проведен анализ их структуры.

Таблица 2. Сополимеризация стирола с дивинилсульфидом в присутствии N,N'-бис-(винилоксиэтил)тиурамдисульфида (333 К, в массе, [ВТДС] = 0.01 моль/л)

Опыт, №	Выход, %	Элементный состав сополимера, %			Состав сополимера стирол : ДВС, мол. %
		С	Н	S	
1а	0.51	62.75	8.58	28.36	9.15 : 90.85
1б	0.79	63.82	8.34	27.35	13.56 : 86.44
1в	0.88	64.03	8.47	27.10	13.81 : 86.09
1г	1.04	63.59	8.08	26.89	15.87 : 84.13
1д	2.46	64.61	8.10	26.33	16.78 : 83.22
2б	1.00	72.34	8.65	17.37	48.27 : 51.73
2в	4.12	74.80	7.20	17.00	48.49 : 51.51
2г	4.39	75.44	9.12	14.66	49.00 : 51.00
2д	4.70	76.07	8.23	13.55	49.80 : 50.20
3а	4.65	78.90	10.17	10.02	69.93 : 30.07
3б	6.75	81.43	8.34	9.84	73.10 : 26.90
3в	9.15	80.65	8.55	9.18	73.99 : 26.01
3г	11.90	79.58	9.78	9.04	74.26 : 25.74
3д	13.30	79.01	9.22	8.70	74.36 : 25.64
4а	10.18	82.42	8.85	6.90	80.99 : 19.01
4б	12.32	83.81	8.40	6.78	81.56 : 18.44
4в	17.67	85.01	8.08	6.41	82.26 : 17.74
4г	10.52	85.77	7.19	6.00	82.63 : 17.37
4д	21.12	84.00	9.22	5.54	83.17 : 16.83
5а	9.21	89.26	6.46	2.82	92.30 : 7.70
5б	10.47	87.96	6.59	3.95	89.14 : 10.86
5в	12.78	88.88	7.62	3.97	89.20 : 10.80
5г	49.80	86.09	6.95	3.89	89.30 : 10.70
5д	93.87	86.51	7.04	4.71	87.00 : 13.00

Примечание. Исходное соотношение мономеров стирола : ДВС = 10 : 90 (1), 30 : 70 (2), 50 : 50 (3), 70 : 30 (4) и 90 : 10 мол. % (5). Продолжительность реакции 72 (а), 96 (б), 120 (в), 144 (г), 168 ч (д).

В ИК-спектрах сополимеров с изменением исходного содержания мономеров меняется состав сополимеров и отношение оптических плотностей полос 1582 и 1601 см⁻¹ (рис. 1). Имея градуировочную прямую, легко определить количество звеньев стирола и ДВС с боковыми винилтиогруппами. Для этого по экспресс-методике необходимо в обычном ИК-спектре найти только отношение оптических плотностей характеристических полос 1582 и 1601 см⁻¹ и провести расчеты по уравнению (1).

Данные по исследованию состава сополимеров стирола с ДВС методом ИК-спектроскопии приведены в табл. 3. Во всех сополимерах (кроме серии 5) содержание звеньев ДВС с боковыми винилтиогруппами меньше, чем звеньев, рассчитан-

ных по данным элементного анализа (табл. 2). В серии 5 содержание ДВС, вычисленное двумя методами (по данным элементного анализа и ИК-спектроскопии), одинаково. В этой серии только при продолжительности реакции 168 ч происходит уменьшение содержания ДВС с боковыми винилтиогруппами по сравнению с общим количеством ДВС, вошедшего в сополимер.

Спектральный анализ образцов, сделанный повторно через месяц, показал, что количество боковых винилтиогрупп во всех сополимерах уменьшается в 1.5–2 раза (табл. 3, данные в скобках). В серии 4 содержание боковых винилтиогрупп практически не меняется (1 месяц). Наибольшее количество прореагировавших боковых винилтиогрупп (79.82 мол. %) наблюдается в со-

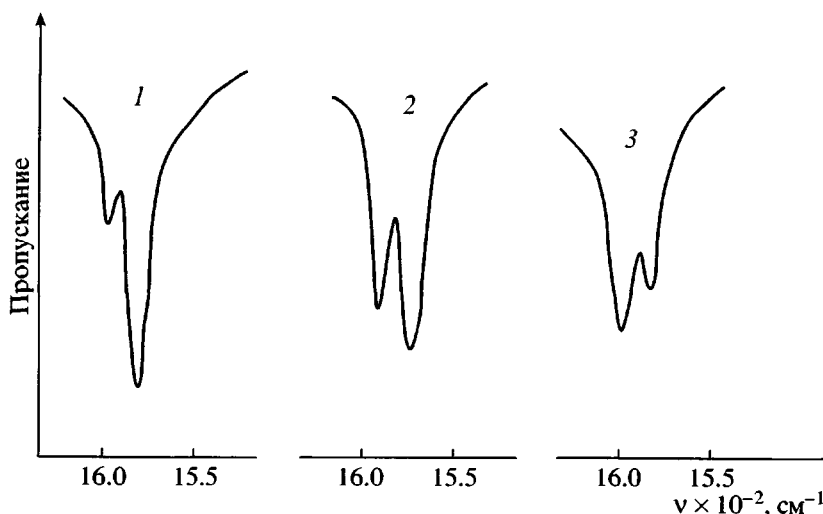


Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров сополимеров стирола с ДВС, опыты 1г (1); 3д (2) и 5д (3).

полимерах, полученных с большим исходным содержанием ДВС (серия 1). При этом все сополимеры хорошо растворяются в органических растворителях (бензол, хлороформ и т.д.), что свидетельствует о получении несшитых сополимеров. Исключением является сополимер 5д (33% прореагировавших винилтиогрупп), который не растворим в органических растворителях. По-видимому, механизмы реакций, в которых участвуют

боковые винилтиогруппы в сополимерах с разным исходным содержанием ДВС, отличаются.

Известно, что наряду с классическим “сшиванием” с помощью ДВС полимерных цепей в полидивинилсульфиде происходит циклизация боковых винилтиогрупп с образованием срединной двойной связи типа $\text{SCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{S}$ [11], характеризующейся в ИК-спектрах полосой поглощения в области $1620\text{--}1640\text{ см}^{-1}$. Эта полоса наблюдается в ИК-спектрах сополимеров стирола с ДВС лишь в серии 1, что подтверждает участие боковых винилтиогрупп ДВС в циклополимеризации, а не сшивание полимерных цепей. Логично предположить, что с уменьшением исходного содержания ДВС (серии 2–5) роль циклизации будет снижаться. При полимеризации с исходным содержанием ДВС ≤ 10 мол. % циклизация маловероятна (серия 5), и при высоких конверсиях ($>70\%$) происходит сшивание сополимера.

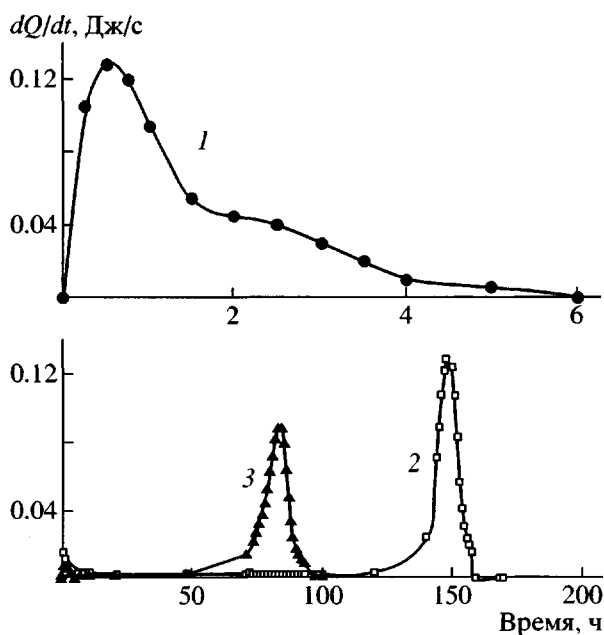


Рис. 2. Зависимость скорости тепловыделения от времени реакции при сополимеризации стирола с ДВС, инициированной ДАК (1) и ВТДС (2, 3). $[\text{ДВС}] = 10$ (1, 3) и $[\text{ДВС}] = 5$ мол. % (2). $[\text{ДАК}] = [\text{ВТДС}] = 0.01$ моль/л, 343 К.

В табл. 3 приведены результаты анализа составов сополимеров, определенные классическими методами ИК-спектроскопии, показывающие хорошую сходимость с экспресс-методом и данными элементного анализа.

На рис. 2 представлены зависимости скорости тепловыделения dQ/dt , отождествляемой со скоростью полимеризации $w = -d[M]/dt$, от времени реакции ($[M]$ – текущая концентрация полимеризующегося мономера). Кинетические кривые сополимеризации стирола с ДВС, инициированной ВТДС (кривые 2 и 3), приведены в сравнении со

Таблица 3. Состав сополимеров стирола с ДВС по данным ИК-спектроскопии

Опыт, №	Содержание ДВС в сополимере с боковыми винилтиогруппами		Содержание прореагировавших боковых групп, мас. %	Содержание ПС-звеньев в сополимере, мас. %
	экспресс-метод (мол. %)	проверочный метод (мас. %)		
1а	71.83 (48.25)	–	20.94 (46.89)	10.12
1б	65.20 (39.42)	–	24.57 (54.40)	13.08
1в	53.29 (42.31)	41.39	38.08 (50.85)	13.90
1г	65.06 (37.42)	40.67	22.67 (55.62)	18.27
1д	16.39	–	79.82	50.70
2б	35.85 (17.27)	19.36	30.70 (66.50)	52.19
2в	35.15 (18.01)	20.63	35.64 (65.04)	–
2г	35.65 (19.69)	17.88	30.10 (61.39)	–
2д	35.82 (22.25)	22.13	28.65 (55.68)	67.78
3а	18.89 (13.64)	15.64	37.18 (54.64)	74.36
3б	18.53 (14.63)	16.86	31.12 (45.61)	69.73
3в	20.14 (15.24)	16.69	22.95 (41.41)	72.10
3г	21.57 (15.72)	17.32	16.20 (38.89)	–
3д	17.29 (15.50)	15.45	32.56 (38.38)	–
4а	9.09 (8.99)	9.86	52.18 (52.71)	78.96
4б	9.07 (9.04)	10.81	50.81 (50.98)	80.80
4в	8.37 (8.20)	9.80	52.82 (53.78)	79.25
4г	8.34 (7.66)	8.21	51.64 (55.90)	83.90
4д	8.02	–	52.35	–
5а	7.51 (3.03)	2.1	2.47 (60.64)	91.78
5б	10.10 (3.45)	2.2	7.00 (68.23)	90.40
5в	9.62 (3.03)	2.0	10.92 (71.94)	90.65
5г	9.45 (1.96)	2.2	11.68 (81.68)	89.00
5д	8.67 (2.03)	1.5	33.33 (84.38)	85.16

* В скобках приведены результаты анализа сополимеров, сделанного через месяц, а также и результаты анализов, выполненных проверочными методами.

полимеризацией, инициированной термическим распадом обычного инициатора ДАК (кривая 1). Вид кривых различается качественным образом. Скорость тепловыделения в присутствии ДАК резко возрастает в течение первого часа реакции, наблюдается автоускорение, так называемый гель-эффект, а затем уменьшается. За 6 ч реакция проходит полностью. Сополимеризации, инициированные ВТДС, заканчиваются через 7 суток, и кинетические кривые (2 и 3) имеют сходный вид. В начальный период (до 2 ч) происходит небольшое увеличение скорости тепловыделения, затем (до конверсии 70%) наблюдается постоянная скорость тепловыделения, т.е. реакция протекает в стационарном режиме. На последнем участке при высоких конверсиях скорость тепловыделения резко возрастает (гель-эффект).

С уменьшением исходного содержания ДВС от 10 (кривая 2) до 5 мол. % (кривая 3) сохраняется та же форма кинетической кривой, но на меньшем временном участке.

Первый участок кинетических кривых 2 и 3 с небольшим увеличением скорости тепловыделения нельзя отождествлять с автоускорением по типу гель-эффекта. Это может быть следствием уменьшения концентрации радикалов ВТДС при накоплении нестабильных аддуктов с первичными радикалами мономеров [5].

В процессе исследования трехмерной радикальной сополимеризации стирола с ДВС при различных исходных соотношениях мономеров и продолжительности реакции выявлены интересные факты. В опыте 5д, проведенном в массе мо-

номеров, при высоких глубинах конверсии (в интервале 80–90%) по всему объему реакционной смеси наблюдается быстрое (в течение 1–2 ч по сравнению со временем реакции 168 ч) выделение частиц полимера. Визуально это напоминает явление кристаллизации из насыщенных растворов солей.

На кинетических кривых (рис. 2, кривые 2, 3) выпадению частиц полимера соответствует момент гелеобразования (автоускорение). Выделение полимера в виде частиц и наблюдение точки гелеобразования только при высоких конверсиях (в опытах с исходным содержанием ДВС ≤ 10 мол. %) указывает на возможность микрогетерогенного механизма при формировании трехмерной структуры (до 80% конверсии) сополимера в режиме “живых” цепей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев Г.В., Марченко А.П. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
2. Заремский М.Ю., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1689.
3. Otsu T., Matsumoto A. // Adv. Polym. Sci. 1998. V. 136. P. 75.
4. Ide N., Fukuda T. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 1. P. 95.
5. Королев Г.В., Кочнева И.С., Бакова Г.М., Березин М.П. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 5. С. 784.
6. Королев Г.В., Иржак Т.Ф., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 6. С. 970.
7. Иржак Т.Ф., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 2. С. 2137.
8. Анциферова Л.И., Амосова С.В., Торяшинова Д.-С.Д., Ковыряко С.А. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 1. С. 24.
9. Амосова С.В., Анциферова Л.И., Бирюкова Е.И., Кустова С.А., Вакульская Т.И., Торяшинова Д.-С.Д. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 7. С. 1262.
10. Бирюкова Е.И., Кустова С.А., Амосова С.В. // Тез. докл. VII Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров “Олигомеры-2000”. Пермь: Пермский гос. ун-т, 2000. С. 46.
11. Трофимов Б.А., Амосова С.В. Дивинилсульфид и его производные. Новосибирск: Наука, 1983.
12. Светлов А.К. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МХТИ, 1990.
13. Королев Г.В., Мозилевич М.М., Голиков И.В. Сетчатые полиакрилаты: микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства. М.: Химия, 1995.
14. Trofitov V.A., Amosova S.V. Pat. 3887623 USA. 1975.
15. Амосова С.В., Иванова Н.И., Андреева Е.И., Яшнова П.М., Беленький С.М., Алферова В.А., Копылова Е.А., Монова В.И., Пронченко Т.С., Рожкова Н.Г., Никитенко Т.К., Плетнева Т.Г. А.с. 1781211 СССР // Б.И. 1992. № 46. С. 97.
16. Лабораторная техника органической химии / Пер. под ред. Бергельсона Л.Д. М.: Мир, 1966.
17. Шостаковский М.Ф., Трофимов Б.А., Атавин А.С., Амосова С.В. // Журн. орган. химии. 1969. Т. 5. С. 22.
18. Бирюкова Е.И. Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: Иркутский гос. ун-т, 1996.
19. Scott E., Price C. // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. P. 2672.

Crosslinking Free-Radical Living Copolymerization of Styrene with Divinyl Sulfide in the Presence of N,N'-bis(Vinyloxyethyl)thiuram Disulfide

S. V. Amosova, E. I. Biryukova, E. I. Brodskaya, S. A. Zhivet'eva, and R. A. Gromkova

*Favorskii Institute of Chemistry, Russian Academy of Sciences,
ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia*

Abstract—Network copolymers of styrene with divinyl sulfide were synthesized in the presence of an agent of free-radical living polymerization, N,N'-bis(vinyloxyethyl)thiuram disulfide. A quick test for determining copolymer composition was developed using IR spectroscopy. The reactivity of monomers, the composition of copolymers, and the kinetics of polymerization were studied. The manifestation of the gel effect at higher conversions suggests that the copolymerization proceeds by the living chain mechanism.