

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 тииооксидов, выполненных при консультациях академика Б.А. Долгопlossка. Представлены закономерности полимеризации метилтиирана под влиянием систем различного типа (LiC_4H_9 , $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 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 диизоцианатами.

МАСТЕР-КЛАССЫ АКАДЕМИКА Б.А. ДОЛГОПЛОСКА

В начале 60-х годов стало известно, что заведующий лабораторией ИВС АН СССР, наш шеф – Борис Александрович Долгопlossк 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. Кузнецов, Л.С. Андрианова, Г.А. Полоцкая, 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 моносulfидные связи в основной цепи. Следует отметить, что в нашей стране эти

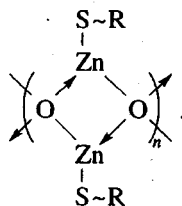
соединения, именуемые также α -тииооксиями или тииранами, изучали лишь в областях, весьма далеких от химии высокомолекулярных соединений, а систематические исследования процессов полимеризации тииранов проводились только в лаборатории макромолекулярной химии Парижского университета под руководством П. 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-

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 незначительна, 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 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_n(\text{CH}_2\text{CHS})_m(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_p(\text{CH}_2\text{CHS})_q$ при катионной полимеризации тирана в растворе ПМТ.

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



В разбавленных растворах эти полимерные агре-

причем кинетика реакции определяется скоростью раскрытия тиранового цикла. Процесс осуществляется до полного исчерпания сомономеров по механизму “живых” цепей. Существенно влияние на кинетику процесса комплексобразу-

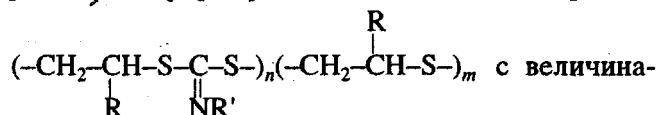
ющих и сольватирующих агентов (ТГФ, ГМФА). Суммарная E_a процесса для системы тиран-фенилизотиоцианат в ТГФ с добавкой ГМФА (2–5 молей на 1 моль LiR) составляет 56 ± 0.5 кДж/моль.

В процессе сополимеризации арилизоотиоцианаты более реакционноспособны, чем алкилизотиоцианаты. При проведении сополимеризации МТ со смесью арил- и алкилизотиоцианатов вначале идет сополимеризация МТ с арилизоотиоцианатом, 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

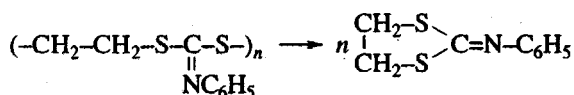
которых значения n и m определяются содержанием изотиоцианатов в исходной смеси.

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



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

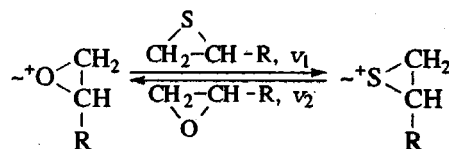


При замене этиленсульфида на МТ параллельно с процессом сополимеризации идет образование дитиолана $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{S}-\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$, который при более высокой температуре (65°C) уже на ранних стадиях превращения является единствен-

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 тиранов 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 оксидов с тиоокисями, но открывает возможность синтеза их блок-сополимеров, как при проведении совместной полимеризации, так и при введении тирана 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 бензоле, были получены статистические сополимеры, обогащенные серосодержащим компонентом. В значительной степени законо-

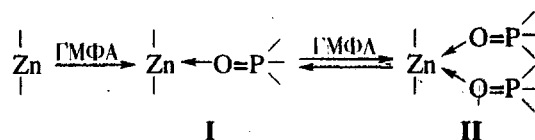
мерности процесса определяются температурой проведения полимеризации. При температуре ниже 20°C формируется только гомополимер МТ. С повышением температуры возрастает скорость процесса и увеличивается доля окиси пропилена в сополимере. При 75°C и исходном составе сомономеров 75% окиси пропилена и 25% 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 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-\text{S}^-\text{Me}^+$ и $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-\text{Me}^+$, существ-

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 $(7.0, 0.06 \text{ и } 0.24) \times 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$. Поскольку K_k для ГМФА превосходит таковые для моно-

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



По полярной связи $\text{Zn} \leftarrow \text{O} -$ осуществляется координация акрилонитрила и МТ с образованием связей $-\text{Zn}-\text{S}-$ и $-\text{Zn}-\text{C}-$, которые являются ответственными за процесс формирования статистического сополимера. Сополимеризацию акрилонитрила с МТ проводили при 20–50°C в массе при $[\text{ДЭЦ}]_0 = 0.5 \text{ моль/л}$. Статистическая сополимеризация акрилонитрила с МТ осуществляется только при $[\text{ГМФА}]_0/[\text{ДЭЦ}]_0 = 1 : 1-2 : 1$, однако при эквимольном соотношении ГМФА и ДЭЦ 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 $[\text{ГМФА}]_0 : [\text{ДЭЦ}]_0 = 2 : 1$ 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 $[\text{ГМФА}]_0$ возрастает ионный характер связи $\text{Zn}-\text{X}-$, что способствует внедрению мономеров, преимущественно акрилонитрила, без предварительной координации, и при $[\text{ГМФА}]_0 : [\text{ДЭЦ}]_0 > 5 : 1$ 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 диизоцианатами (синтез взаимопроникающих полимерных сеток) [21–24]

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

зрачных стекол могут быть синтезированы при замене МТ другими полярными мономерами (метилметакрилат, метилакрилат, акролеин, акрилонитрил). При использовании в качестве M_2 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. Долгопоском 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., Долгопоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 171. С. 129.
2. Коротнева Л.А., Белоновская Г.П., Долгопоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 178. С. 1084.
3. Коротнева Л.А., Белоновская Г.П., Долгопоск 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., Долгопоск Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 7. С. 475.
6. Кузнецов Ю.П., Белоновская Г.П., Долгопоск 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., Долгопоск Б.А. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 178. С. 376.
11. Чернова Ж.Д., Белоновская Г.П., Долгопоск Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 2. С. 144.
12. Чернова Ж.Д., Белоновская Г.П., Долгопоск Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 7. С. 521.
13. Чернова Ж.Д., Белоновская Г.П., Долгопоск Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 7. С. 543.
14. Чернова Ж.Д., Белоновская Г.П., Долгопоск Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 9. С. 676.
15. Belonovskaja G.P., Tchernova 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. Полоцкая Г.А., Белоновская Г.П., Долгопоск Б.А. А. с. 737411 СССР // Б. И. 1980. № 20.
18. Polotskaja G.A., Kuznetsov Yu.P., Belonovskaja G.P. // Acta Polymerica. 1984. B. 35. № 3. S. 189.
19. Belonovskaja G.P., Kuznetsov Yu.P., Kruchinina E.V. // Acta Polymerica. 1983. B. 34. № 11/12. S. 708.
20. Полоцкая Г.А. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1986.
21. Белоновская Г.П., Андрианова Л.С., Долгопоск 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., Долгопоск 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., LiC_4H_9 , $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, and $Zn(C_2H_5)_2 \cdot H_2O$) 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.