

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XII

1970

№ 7

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.6

СЕТЧАТЫЙ ПОЛИМЕР С РЕГУЛЯРНОЙ МИКРОСТРУКТУРОЙ

Б. В. Озерковский, В. П. Роцумкин

Свойства сетчатых полимеров, получаемых полимеризацией олигомерных диметакрилатов типа $\text{H}_2\text{C} = \text{CCH}_3\text{COO}-\text{X}-\text{OCOCH}_3\text{C} = \text{CH}_2$ (I) определяются структурой как олигомерных цепей X, так и образующихся в процессе полимеризации полиметакрилатных цепей $(\text{CH}_2-\overset{\text{C=O}}{\text{CCH}_3})_n$. Установлено, например, что, варьируя в исходном олигомере I химическое строение и длину X, можно получать сетчатые полимеры различного строения: с аморфным [1], частично-упорядоченным [2] и кристаллическим [3] состояниями олигомерных цепей. Что касается полиметакрилатных цепей, то недавно проведенное методом ИК-спектроскопии исследование их микроструктуры показало [1], что при обычно проводимой радикальной полимеризации I они имеют атактическое строение. При этом на примере диметакрилата триэтиленгликоля $\text{H}_2\text{C} = \text{CCH}_3\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{COCH}_3\text{C} = = \text{CH}_2$ было показано, что условия полимеризации (в блоке, в растворителях, в изотермическом и адабатическом режимах) практически не оказывают влияния на структуру получаемых полимеров.

С целью изыскания новых путей для модификации строения и свойств подобных сетчатых полимеров в настоящей работе проведена полимеризация диметакрилата триэтиленгликоля под действием катализатора анионной полимеризации — бутиллития — и исследовано строение полученного полимера методом ИК-спектроскопии.

Экспериментальная часть

Диметакрилат триэтиленгликоля очищали пропусканием его толуольного раствора через три колонки — с активированным углем, силикагелем и окисью алюминия и последующей отгонкой толуола в вакууме. Полимеризацию проводили в толуоле, содержащем растворенный бутиллитий, при -70° и перемешивании в течение 40 мин. Образовавшийся нерастворимый сетчатый полимер * отфильтровывали и высушивали. Для получения ИК-спектров поглощения полимер запрессовывали в таблетки из КBr. Спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20.

* Наряду с ним образуется также растворимый полимер, который высаживается из раствора гексаном.

Обсуждение результатов

В первую очередь представляло интерес выяснить, возможна ли в принципе стереоспецифическая полимеризация диметакрилатов типа I. Хотя образование линейного изотактического полимера при анионной полимеризации метилметакрилата, инициированной бутиллитием, известно уже давно [4], a priori нельзя было быть уверенным в получении сетчатого

полимера с изотактической структурой цепей $\left(\begin{array}{c} \text{C=O} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CCH}_3 \end{array} \right)_n$ при полимери-

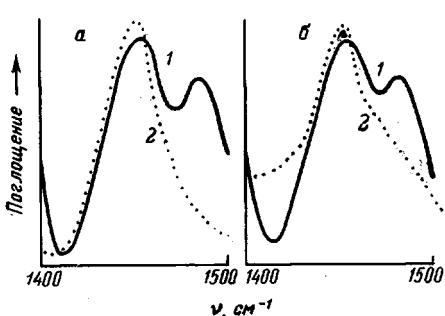


Рис. 1

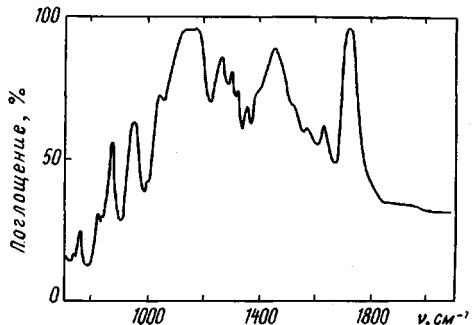
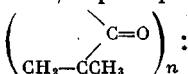


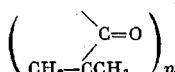
Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры полимеров в области, характеризующей микротактичность цепей



а — атактический (1) и изотактический (2) полиметилметакрилат [5]; б — сетчатый полимер с атактическими (1) и изотактическими цепями $\left(\begin{array}{c} \text{C=O} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CCH}_3 \end{array} \right)_n$ (2), полученный полимеризацией I в бензоле; инициатор — дициклогексилпероксидикарбонат (1) и в толуоле; инициатор — бутиллитий (2)

Рис. 2. ИК-спектр поглощения сетчатого полимера с изотактическими цепями



зации диметакрилата триэтиленгликоля в аналогичных условиях. Действительно, как показано в [1], процесс радикальной полимеризации диметакрилата триэтиленгликоля наряду с химическим превращением связей $\text{C}=\text{C}$ включает также формирование определенной пространственно-сетчатой структуры с фиксацией благоприятных поворотно-изомерных форм олигомерных и полимерных цепей. Такая специфика процесса образования сетчатого полимера в принципе может влиять на строение переходного

комплекса и, следовательно, на микротактичность цепей $\left(\begin{array}{c} \text{C=O} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CCH}_3 \end{array} \right)_n$ при полимеризации I, инициированной стереоспецифическими катализаторами.

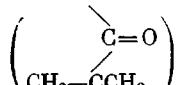
Полученный нами сетчатый полимер имеет преимущественно изотакти-

ческое строение цепей $\left(\begin{array}{c} \text{C=O} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CCH}_3 \end{array} \right)_n$. Это было установлено путем анализа ИК-спектра полимера в области $1400-1500 \text{ cm}^{-1}$, где расположены полосы поглощения, чувствительные к микротактичности полиметакрилатных цепей.

Согласно литературным данным [5] изотактический полиметилметакрилат имеет в области $1400-1500 \text{ cm}^{-1}$ одиночную полосу поглощения, а атактический — дублет (рис. 1, а). В сетчатом полимере, полученном

аионной полимеризацией диметакрилата триэтиленгликоля инициированной бутиллитием, наблюдается только одна полоса 1455 см^{-1} и слабое плечо $\sim 1480 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1, б), что указывает на доминирование изотактического присоединения метакрильных групп в этих условиях. На рис. 1, б для сравнения приведена также часть спектра сетчатого полимера, полученного радикальной полимеризацией диметакрилата триэтиленгликоля, из которого видно, что при радикальной полимеризации имеет место атактическое присоединение метакрильных групп.

Полный спектр полученного сетчатого полимера диметакрилата триэтиленгликоля с преимущественно изотактической структурой цепей



приведен на рис. 2. В этом спектре наблюдается интенсивная полоса поглощения с частотой 1635 см^{-1} , указывающая на наличие в полимере большого количества реакционноспособных групп $\text{C}=\text{C}$ и, следовательно, на возможность вовлечения этого полимера в химические реакции.

Выходы

При низкотемпературной полимеризации диметакрилата триэтиленгликоля $\text{H}_2\text{C}=\text{CCH}_3\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{COCH}_3\text{C}=\text{CH}_2$, инициированной бутиллитием, образуется сетчатый полимер с преимущественно изотактическим

строением полиметакрилатных цепей $\left(\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C=O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CCH}_3 \end{array} \right)_n$ и большим содержанием реакционноспособных групп $\text{C}=\text{C}$.

Филиал Института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
8 I 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Озерковский, В. П. Рощупкин, Высокомолек, соед., А12, 784, 1970.
2. В. П. Рощупкин, Б. В. Озерковский, Л. М. Волкова, Г. В. Королов, Высокомолек, соед., Б9, 723, 1967.
3. Л. М. Волкова, В. П. Рощупкин, Б. В. Озерковский, Г. В. Королов, Н. С. Ениколопян, Тезисы докладов совещания по вопросу о состоянии и перспективах научно-исследовательских и опытно-промышленных работ в области производства, переработки и применения полимеров формальдегида, Черноголовка, 1968.
4. А. А. Коротков, С. П. Миценгейндер, А. И. Красулина, Л. А. Волкова, Высокомолек, соед., 1, 1319, 1959.
5. Р. Збидинец, Иинфракрасная спектроскопия высокополимеров, изд-во «Мир», 1966.

УДК 678(4+028+058)

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ СТРУКТУРИРОВАНИЯ БУТИЛКАУЧУКА 2,6-ДИМЕТИЛОЛ-*n*-ТРЕТ.БУТИЛФЕНОЛОМ ИЛИ ЕГО ОЛИГОМЕРАМИ

B. П. Бугров

Исследованию механизмов взаимодействия метилолфенолов с непредельными соединениями и структурирования каучуков посвящен ряд работ [1—5]. В данной работе на основании изменения кажущейся энергии активации структурирования (E_k) рассмотрены некоторые особенности структурирования бутилкаучука диметилолалкилфенолом и его олигомерами.