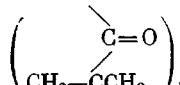


аионной полимеризацией диметакрилата триэтиленгликоля инициированной бутиллитием, наблюдается только одна полоса 1455 см^{-1} и слабое плечо $\sim 1480 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1, б), что указывает на доминирование изотактического присоединения метакрильных групп в этих условиях. На рис. 1, б для сравнения 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.

Скорость структурирования оценивали на вискозиметре Муни. За скорость структурирования принимали величину, обратную времени от начала испытания до повышения вязкости смеси на 5 единиц Муни сверх минимальной. Этот метод отличается хорошей воспроизводимостью результатов, и значения E_k , рассчитанные на основании изменения вязкости смеси, совпадают с E_k , рассчитанной на основании других измерений [6].

Для исследований был выбран бутилкаучук без противостарителя с непредельностью 2,2 мол.%. В качестве агентов вулканизации использовали диметилол-*n*-трет.-бутилфенол (ДМФ), полученный по методике [1], и смолу 101К — продукт щелочной конденсации 2 молей формальдегида с 1 молем *n*-трет.-бутилфенола — с т. пл. 70–72° и мол. весом 800 (криоскопически). Количество метилольных групп, определенное по методу [1], составляло у ДМФ 29%, у смолы 101К — 18% (с учетом диметиленэфирных связей). В качестве структурирующих агентов были исследованы также кристаллическое (ККС) и смолистое (СКС) комплексные соединения, которые образуются при взаимодействии ДМФ и его олигомеров с двуххlorистым оловом [8].

Характерные зависимости логарифма скорости структурирования от обратной температуры приведены на рис. 1, а вычисленные значения E_k для различных вулканизующих групп представлены в таблице.

Влияние состава вулканизующей смеси на кажущуюся энергию активации вулканизации бутилкаучука

Состав вулканизующей смеси	Дозировка, вес. ч. на 100 вес. ч. каучука		Кажущаяся энергия активации, ккал/моль
	вулканизую-щего веще-ства	актива-тора	
Смола 101К + $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10	1	8,0
	10	4	6,6
	5	4	9,6
	5	2	6,3
	4	8	11,2
	4	5,5	12
	4	4	12,5
	4	1	6,3
	2	5	11,2
	2	2	12,2
Смола 101К + ZnCl_2	5	1,5	16,2
	5	3,0	13,3
	5	5,0	10
	5	7,5	9,2
	2	1,5	16,3
	2	3,0	13,3
	2	5,0	11,5
	2	7,5	8,7
Кристаллическое комплекское соединение	5	--	11
Смолистое комплексное соединение ДМФ + $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5	--	5
	5	1	12,3
	5	2	11
	5	5	13
	5	7	11,5

При рассмотрении результатов, приведенных в таблице, следует отметить существенное различие величин E_k при структурировании каучука ДМФ и смолой 101К без активаторов. E_k при структурировании бутилкаучука ДМФ приближается к значению энергии активации образования диметиленэфирного мостика в нейтральной среде (20 ккал/моль [9]), в то время как E_k при структурировании смолой 101К соответствует энергии активации присоединения ДМФ к каучуку (16,5 ккал/моль [1]). Это указывает на то, что скорость структурирования бутилкаучука ДМФ определяется реакцией образования диметиленэфирных мостиков между фенольными ядрами вулканизующего агента, а при использовании олигомеров ДМФ — реакцией присоединения их к каучуку.

В присутствии двуххлористого олова значение E_k определяется отношением активатор : смола (рис. 2) и проходит через минимум при его увеличении. Это указывает на то, что в смеси образуются промежуточные комплексные соединения активатор — смола и что от отношения этих веществ зависит состав и строение комплексных соединений. При отношениях 0,2—0,3 величина E_k приближается к значению кажущейся энергии активации структурирования каучука СКС, что может быть следствием наличия метиленхиноидных групп с двух концов молекулы. При отношениях активатор : смола, больших единицы, E_k равна кажущейся энергии активации структурирования каучука ККС. Вероятно, процесс комплексообразования

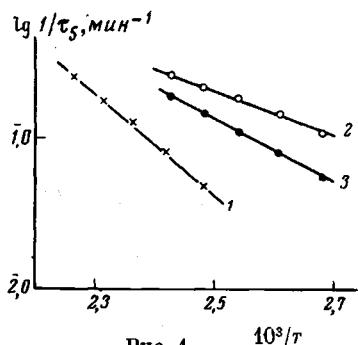


Рис. 1

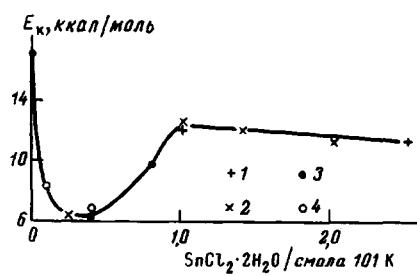


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость логарифма скорости структурирования ($\lg 1 / \tau_5$) от обратной температуры

Состав вулканизующей группы: 1 — смола 101К (5 вес. ч.); 2 — смола 101К (10 вес. ч.) + $+ SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (4 вес. ч.); 3 — смола 101К (5 вес. ч.) + $ZnCl_2$ (3 вес. ч.)

Рис. 2. Зависимость кажущейся энергии активации подвулканизации от весового соотношение $SnCl_2 \cdot 2H_2O / смола 101K$ (вес. ч.)

Количество смолы, вес. ч.: 1 — 2; 2 — 4; 3 — 5; 4 — 10

в этих условиях заканчивается (на одно фенольное ядро смолы приходится одна или более молекул $SnCl_2 \cdot 2H_2O$), и в смеси преобладают одноядерные комплексные соединения, аналогичные ККС.

Отсутствие возможности образования комплексов, подобных СКС при использовании ДМФ, приводит к тому, что E_k при всех дозировках $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, как видно из таблицы, равна E_k структурирования в присутствии ККС.

В присутствии хлористого цинка E_k структурирования каучука смолой зависит в основном от дозировки $ZnCl_2$ и с увеличением содержания этого активатора монотонно понижается. Очевидно, хлористый цинк не образует устойчивых комплексов со смолой.

Выводы

1. Скорость структурирования бутилкаучука 2,6-диметилол-*n*-трет. бутилфенолом (ДМФ) в отсутствие активаторов определяется реакцией образования диметиленэфирных мостиков между фенольными ядрами, а при использовании олигомеров ДМФ — реакцией присоединения их к каучуку.

2. При структурировании бутилкаучука смолами на основе ДМФ в присутствии хлористого олова присоединение смолы к каучуку проходит через образование промежуточных активных комплексных соединений активатора и смолы.

Научно-исследовательский институт мономеров
для синтетического каучука

Поступила в редакцию
13 I 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Гинзбург, Диссертация, 1964.
2. Д. Б. Богуславский, Э. Э. Гольтаузен, В. А. Сапронов, С. А. Уварова, Т. А. Чивич, Сб. Применение синтетических смол в резиновых смесях, Киев, 1966, стр. 50.
3. A. Giller, Kautschuk und Gummi, 19, 188, 1966.
4. J. I. Cuppen, E. H. Farmer, H. P. Koch, J. Chem. Soc., 1943, 472.
5. G. R. Sprangling, J. Amer. Chem. Soc., 74, 2937, 1952.
6. Вулканизация эластомеров, под ред. Г. Аллигера и И. Светуна, изд-во «Химия», 1967, стр. 50, 58.
7. Б. П. Ершов, А. С. Мосина, Ж. аналит. химии, 15, 243, 1960.
8. В. П. Бугров, Н. М. Пащенко, Е. П. Копылов, Высокомолек. соед., A11, 1742, 1969.
9. M. M. Sprung, M. T. Gladston, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2907, 1949.

УДК 539:541.12.031

АНТИТИКСОТРОПИЯ В ОЛИГОМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

*Ю. С. Липатов, Ю. Н. Панов, Л. М. Сушко,
С. Я. Френкель*

Реологические свойства олигомеров представляют большой интерес в свете переработки материалов, получаемых на их основе, однако этому вопросу в литературе уделено мало внимания. Известно лишь [1, 2], что у олигомеров наблюдается не только область тиксотропного разрушения, но и антитиксотропная область, связанная, по-видимому, с усилением взаимодействия ориентированных молекул в поле поперечного градиента [2, 3]. В связи с этим можно было ожидать проявления антитиксотропных эффектов в поле преимущественного продольного градиента, задаваемого с помощью струевого вискозиметра с предельно коротким капилляром [4, 5], в котором жидкость всасывается за счет отрицательного перепада давлений. В первом приближении генирируемое таким образом поле, особенно при больших перепадах давлений, можно считать полем продольного градиента.

Для случая поля с продольным градиентом может быть рассчитана «продольная» вязкость. Вопрос о сдвиговом и продольном неньютоновском течении растворов полимеров подробно рассмотрен в работе [6], в которой были также описаны опыты, позволяющие оценить влияние некоторых молекулярных параметров на продольную вязкость концентрированных растворов полимеров и уточнить «структурные» характеристики продольного течения.

Учитывая различия в характере продольного и сдвигового течений, было бы существенным исследовать продольное течение в олигомерных системах.

Представлялось интересным обратиться к ранее изученным системам [2], а именно: простые полиэфиры — политетрагидрофуроксипропиленгликоли с мол. весом 1000 и 2000 (содержание окиси пропилена в сополимерах 20—25%), сложные полиэфиры — полидиэтиленгликольадипинаты с мол. весом 790 и 2050 и десмоФена (полидизтиленгликольадипинат trimetilolпропан) с молекулярным весом 2200. «Продольную» вязкость измеряли по ранее описанной методике [5, 6] в интервале температур 20—60° как для неразбавленных систем, так и для растворов концентрацией 70, 80 и 90%. Образцы были охарактеризованы спектроскопически по поглощению в области 3400—3600 cm^{-1} , где наблюдается полоса, связанная с OH-группами. Как указывают данные по ацетилированию с уксусным ангидридом, мольное содержание OH-групп составляет 1—2%.