

4. Б. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, Ю. Ю. Керча, Р. Л. Савченко, Высокомолек. соед., А11, 1513, 1969.
5. М. Гудлицкий, Химия органических соединений фтора, Госхимиздат, 1961, стр. 257.
6. Л. А. Жагата, Докл. АН СССР, 194, 847, 1970.
7. Г. Л. Словинский, А. А. Аскадский, А. М. Китайгородский, Высокомолек. соед., А12, 494, 1970.
8. Б. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, Ю. Ю. Керча, Р. Л. Савченко, Высокомолек. соед., А13, 156, 1971.

УДК 539.2:541.64

О МИКРОТАКТИЧНОСТИ ПОЛИФЕНИЛМЕТАКРИЛАТА

*Э. Юн, Л. Б. Стrogанов, В. А. Агасандян,
А. Д. Литманович, Н. А. Платэ*

Полифенилметакрилат (ПФМА) является весьма удобным объектом для изучения эффекта соседних звеньев в реакции гидролиза эфиров полиметакриловой кислоты. Так как реакционная способность полиметакрилатов зависит от их микротактичности [1], при кинетических исследованиях гидролиза желательно изучать полимерные образцы с различной микротактичностью. В этой работе методом ЯМР изучали микротактичность образцов ПФМА, синтезированных различными способами.

Экспериментальная часть

Фенилметакрилат (ФМА) синтезировали из метакрилилхлорида и фенола [2]; т. кип. 83—84° / 4 мм, n_D^{20} 1,5156.

Толуол, гексан, бензол, диэтиловый эфир, диоксан, хлористый бутил [3], бромистый этил [4] очищали обычными способами.

Пиррол сушили 1 сутки над CaH_2 и перегоняли в токе аргона над осушителем [5]; т. кип. 129—130°, n_D^{20} 1,5085.

Пиperiдин кипятили в течение 3 час. и перегоняли над твердым KOH , затем сушили 1 сутки над CaH_2 и разгоняли в токе аргона [5]; т. кип. 104°, n_D^{20} 1,4530.

Бутиллитий готовили в гексане из хлористого бутила и металлического Li [6]. Концентрацию приготовленного катализатора определяли методом двойного титрования [7].

Катализаторы — дипиридилимагний $Mg\left(N\left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}\right)_2\right)$ и дипиperiдилимагний $Mg\left(-N\left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}\right)_2\right)_2$ синтезировали по реакции $Mg(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ с соответствующим амином [5]. Диэтилмагний получали добавлением к раствору $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ в эфире (0,3 моль/л) раствора диоксана в эфире (4 моль/л) тремя порциями с суточным интервалом между порциями с целью повышения выхода $Mg(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [8]. Раствор, содержащий $Mg(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, передавливали аргоном в колбу. Отгоняли под вакуумом серный эфир и диоксан, выпавший осадок $Mg(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ доводили до постоянного веса лиофильной сушки. В двухгорлую колбу емкостью 50 мл, тщательно «отожженную» и отдутую аргоном, помещали 0,01 моля $Mg(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и 15 мл абсолютизированного толуола. К образовавшейся суспензии при перемешивании постепенно добавляли 0,02 моля пиperiдина или пиррола при комнатной температуре. По прекращении выделения этиана раствор нагревали до температуры кипения растворителя и доводили реакцию до конца. По охлаждении системы добавляли в токе аргона толуол до общего объема 20 мл.

Перекись бензоила после промывки дистиллированной водой растворяли в хлороформе и осаждали метанолом. Переизристаллизованную таким образом перекись сушили в вакууме при комнатной температуре.

Анионную полимеризацию проводили в трехгорлой колбе емкостью 0,5 л, предварительно «отожженной» в токе аргона. В колбу загружали очищенный ФМА, тщательно осущененный над CaH_2 и перегнанный в вакууме непосредственно перед опытом, и толуол, перегнанный в вакууме над кристаллическим этиллитием. По достижении температуры полимеризации вводили в токе аргона соответствующий катализатор. Во всех случаях через 15—20 мин. из раствора в осадок выпадал полимер. По истечении требуемого для полимеризации времени реакцию обрывали добавлением метанола. Переосаждение полимера проводили из бензола либо в метанол, либо в петролейный эфир. Образцы доводили до постоянного веса в вакууме при 50°.

Радикальную полимеризацию ФМА проводили в ампулах при 60° в среде бензола; инициатор — перекись бензоила.

Гидролиз образцов ПФМА, полученных в различных условиях, проводили в концентрированной серной кислоте. В ампулу, откупоренную аргоном, загружали 0,3—0,5 г полимера, 6 мл H₂SO₄ и 3 капли H₂O. Через 24 часа гомогенную смесь выливали в ледяную воду. Осадок центрифугировали и сушили лиофильной сушкой. Полученную полиметакриловую кислоту превращали в полиметилметакрилат (ПММА) метилированием в среде бензола диазометаном [9]. Глубину гидролиза и полноту метилирования контролировали с помощью ИК-спектроскопии [10].

Результаты и их обсуждение

Спектры ЯМР снимали при 175° и частоте 60 Мгц на приборе C-60HL фирмы JEOL. Для измерений использовали 10%-ные растворы полимеров в *o*-дихлорбензole, содержащем 1% октаметилциклотрасилоксана (внутренний эталон). Спектры образцов ПФМА (рис. 1) качественно совпали

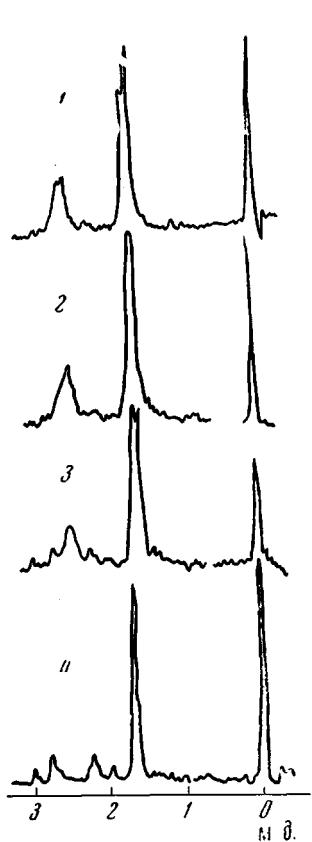


Рис. 1

Рис. 1. ЯМР-спектры образцов ПФМА, полученных с перекисью бензоила (1), Mg(-N(C1CCCCC1)₂)₂ (2), Mg(N(C1=CC=C1)₂) (3) и бутиллитием (4)

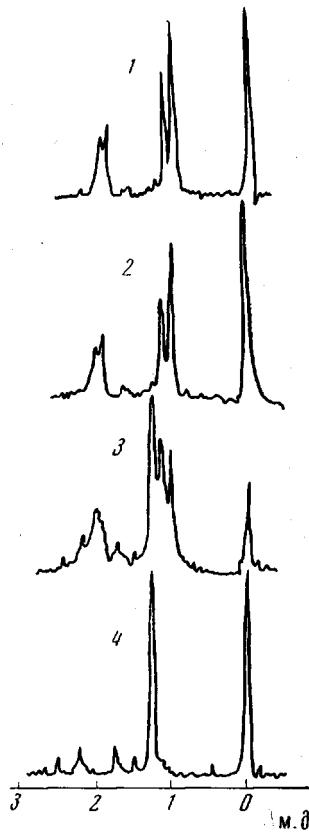


Рис. 2

Рис. 2. ЯМР-спектры образцов полиметилметакрилата, полученных из соответствующих образцов ПФМА. Обозначения те же, что и на рис. 1

со спектрами образцов ПФМА, описанными ранее [11]. Из-за большой ширины спектральных линий не удалось провести количественный анализ микротактичности полученных образцов, поэтому выводы о микротактичности ПФМА сделаны на основании изучения ЯМР-спектров соответствующих образцов ПММА, полученных в результате гидролиза и метилирования (рис. 2).

Для количественного анализа микротактичности линию резонансного поглощения α -метильных протонов $F(x)$ (рис. 3) аппроксимировали суммой трех нормированных лоренцевых линий согласно уравнению (1)

$$F(x) = \frac{\tilde{I}}{1 - \left(\frac{x - x_I}{\delta}\right)^2} + \frac{\tilde{H}}{1 - \left(\frac{x - x_H}{\delta}\right)^2} + \frac{\tilde{S}}{1 - \left(\frac{x - x_S}{\delta}\right)^2} \quad (1)$$

Здесь x_I , x_H и x_S — химсдвиги α -метильных протонов центральных звеньев изо-, гетеро- и синдиотактических триад соответственно [12] *; \tilde{I} , \tilde{H} и \tilde{S} — величины, пропорциональные концентрациям таких звеньев, а δ — полуширина спектральной линии на полувысоте (считается одинаковой для всех трех линий). \tilde{I} , \tilde{H} и \tilde{S} находили следующим образом. В уравнение (1) подставляли значения x и $F(x)$, соответствующие координатам максимумов $F(x)$, а также δ_0 — полуширину линий на полувысоте более разрешенного пика. В результате получали систему трех линейных уравнений с тремя неизвестными \tilde{I} , \tilde{H} и \tilde{S} , решение которой давало нулевое приближение к содержанию изо-, гетеро- и синдиотриад: I_0 , H_0 и S_0 .

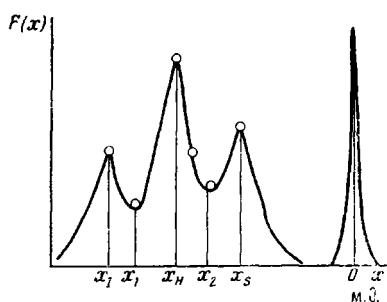


Рис. 3. Схематическое изображение линии резонансного поглощения α -метильных протонов (пояснения в тексте)

Подставляя эти значения вместе с δ_0 в уравнение (1), рассчитывали значения $F(x)$ в точках минимумов x_I и x_2 (рис. 3). Сравнение рассчитанных значений $F(x_I)$ и $F(x_2)$ с экспериментально наблюдаемыми значениями позволяло сделать вывод о том, как нужно изменить δ для лучшей согласованности с экспериментом. После выбора нового значения $\delta(\delta_1)$ процедура расчета повторялась. Процесс продолжали до тех пор, пока резко не уменьшалась эффективность

Условия полимеризации ФМА и микротактичность полученных полимеров

Катализатор	Растворитель	Концентрация, моль/л		Температура, °С	Время, часы	Конверсия, %	$\delta \cdot 10^2$, м.д.	Содержание триад, %		
		моно- мер	катализатор					I	H	S
Перекись бензоила	Бензол	1,46	0,02	60	2	93	2,24	3,5	38,0	58,4
Дипицеридилмагний *	Толуол	0,7	0,04	-78	7	13	2,24	4,1	37,1	58,7
Дипирролмагний *	"	0,7	0,04	-30	8	35	3,75	43,0	28,0	29,0
Бутиллитий **	"	0,5	0,05	-50	8	73	1,87	90,0	6,0	4,0

* Условия полимеризации, как для метилметакрилата в [5].

** Условия полимеризации, как в [2].

итерации. Таким образом были найдены нормированные к единице значения I , H , S и δ (таблица). Используя эти величины, по уравнению (1) были определены значения $F(x)$ (рис. 3). Как видно из рисунка, рассчитанные точки достаточно хорошо совпадают с реальной спектральной линией.

* При сильном перекрывании спектральных линий максимумы $F(x)$ могут не совпадать с истинными значениями химсдвигов x_I , x_H , x_S . Однако при достигнутом в этой работе разрешении расстояния между абсциссами максимумов $F(x)$ в единицах химсдвигов в точности совпадали с разностями литературных значений химсдвигов: $x_I - x_H$ и $x_I - x_S$. Поэтому в качестве x_I , x_H и x_S были использованы химсдвиги соответствующих максимумов $F(x)$.

При -78° на катализаторе $Mg(-N\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array})_2$ и с перекисью бензоила при 60° образуются практически одинаковые по микротактичности полимеры — преимущественно синдиотактической структуры (таблица). В ПФМА, полученным на катализаторе $Mg\left(N\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}\right)_2$ при -30° , резко повышается содержание изотактических триад (с 4 до 43%) за счет понижения содержания синдио- и гетеротриад. На бутиллитии при -50° получен высокоизотактический ПФМА, содержащий 90% изотриад.

Выводы

Методом ЯМР изучена микротактичность образцов полифенилметакрилата (ПФМА), синтезированных различными способами. Найдено, что на катализаторе дипиperiцилмагния и при радикальной полимеризации образуются полимеры преимущественно синдиотактической структуры. На катализаторе дипиррилмагния получен атактический полимер с несколько повышенным содержанием изотриад (~43%). На бутиллитии получен высокоизотактический ПФМА, содержащий 90% изотриад.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
АН СССР

Поступила в редакцию
11 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

- Химические реакции полимеров, под ред. Е. Феттеса, изд-во «Мир», 1967, стр. 28.
- G. Sumrell, R. G. Campbell, G. E. Ham, C. H. Schramm, J. Amer. Chem. Soc., 81, 4310, 1959; А. А. Коротков, З. А. Азимов, С. Г. Миценгендлер, Высокомолек. соед., 7, 1326, 1965.
- А. Вайсбергер, Э. Прокшузэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958; В. В. Шпакова, В. С. Володина, Препаративная органическая химия, Госхимиздат, 1959.
- O. P. Smyth, S. E. Hamerling, J. Amer. Chem. Soc., 53, 2988, 1931.
- Yahide Kotake, Fumio Ide, Chem. High Polymers, 26, 286, 126, 1969.
- К. А. Кочешков, Т. В. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений, Изд-во АН СССР, 1949, стр. 26.
- H. Gilman, A. H. Haulein, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1515, 1944.
- M. R. Kullmann, Compt. rend., 231, 866, 1950.
- A. Katchalsky, E. Eisenberg, J. Polymer Sci., 6, 145, 1951.
- Э. Юн, Л. В. Лобанова, А. Д. Литманович, Н. А. Платэ, М. В. Шишкова, Т. А. Поликарпова, Высокомолек. соед., А12, 2488, 1970.
- W. M. Lee, D. Sarnoff, F. R. Eirich, B. R. McGarvey, Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints, 8, 1030, 1967.
- H. L. Frish, C. L. Mallows, F. A. Bovey, J. Chem. Phys., 45, 1565, 1966.

УДК 541.64:531.75:54-162

ИЗМЕНЕНИЕ ПЛОТНОСТИ И КРИСТАЛЛИЧНОСТИ КАПРОНА ПРИ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ВЫТЯЖКЕ

Ю. А. Комков, Н. И. Шишкин

Известно, что деформация кристаллизующихся полимеров сопровождается фазовыми превращениями [1—5]. Кристаллическая структура изотропного материала разрушается, создается новая, анизотропная структура. Процессы перехода одних структур в другие еще недостаточно изучены.

В настоящей работе представлены данные по изменению плотности одного из кристаллизующихся полимеров — капрона в условиях его ориен-