

на 25% меньше энергии активации на основных атомах. Заметим, что в аналогичном случае при низких температурах будет иметь место аномалия и для прочности.

Разумеется, рассмотренная в настоящей работе модель распада дефектной макромолекулы весьма приближена. Можно надеяться, однако, что полученные с ее помощью результаты позволят в некоторых случаях определить степень влияния «слабых» связей на разрушение полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Успехи химии, 42, 695, 1973.
2. Г. М. Бартенев, Е. С. Савин, Высокомолек. соед., Б19, 710, 1977.
3. Н. М. Плакида, Т. Шилклош, Сообщения ОИЯИ, Р4-5706, Дубна, 1968.
4. Н. М. Плакида, В сб. Статистическая физика и квантовая теория поля, под ред. Н. Н. Боголюбова, «Наука», 1973.
5. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика, «Наука», 1965.
6. С. Н. Журков, В. А. Петров, Докл. АН СССР, 239, 1316, 1978.
7. К. Парлиньски, Сообщения ОИЯИ, Р4-4031, Дубна, 1968.
8. А. Марадудин, Дефекты и колебательный спектр кристаллов, «Мир», 1968.
9. Ю. Каган, Я. И. Иосилевский, Ж. эксперим. и теорет. физики, 45, 819, 1963.
10. Ю. А. Изюмов, М. В. Медведев, Ж. эксперим. и теорет. физики, 49, 1887, 1965.
11. C. Schmid, Colloid Polymer Sci., 257, 561, 1979.

Институт физической
химии АН СССР
Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
14.III.1980

УДК 541.64:547(313.4+562.1)

О МЕХАНИЗМЕ СИНЕРГИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ФЕНОЛА И СПИРТА ПРИ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОБУТИЛЕНА

*Мурачев В. Б., Ежкова Е. А., Гузенко С. И.,
Быригин В. С., Коцарева Н. С., Курносова Л. К.,
Забористов В. Н., Аносов В. И., Коноваленко Н. А.,
Праведников А. Н.*

Известно, что для инициирования полимеризации изобутилена в присутствии трехфтористого бора необходимо введение соинициаторов — гидроксилсодержащих агентов, являющихся фактическими донорами протонов. При этом активность инициирующей системы будет зависеть от

Влияние активаторов на полимеризацию изобутилена
($[C_4H_8] = 2,79$ моль/л, $[BF_3] = 2,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л,
полимеризация в жидком этилене)

$[Hg-2246] \cdot 10^3$ моль/л	$[CH_3OH] \cdot 10^3$	Время, с	Выход, %
—	—	271	40,5
0,022	—	174	75,3
0,044	—	143	85,4
0,088	—	125	81,5
—	0,0382	150	82,0
—	0,308	84	88,2
—	1,849	22	93,0
0,022	0,0382	64	94,3
0,022	0,080	29	96,2
0,022	0,154	16	98,7
0,022	0,308	7	99,4
0,022	0,925	8	98,4

Рис. 1. ИК-спектры толуольных растворов метанола (1) и НГ-2246 (2), концентрация гидроксильных групп 0,7 г-экв/л

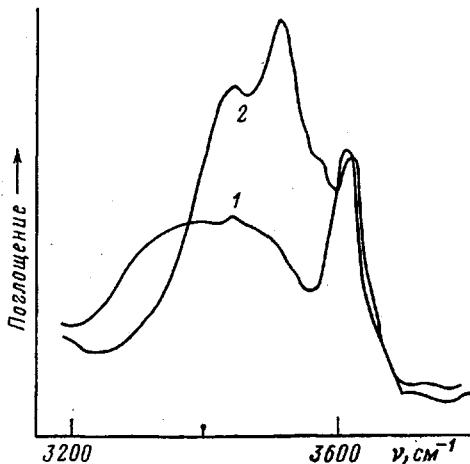


Рис. 1

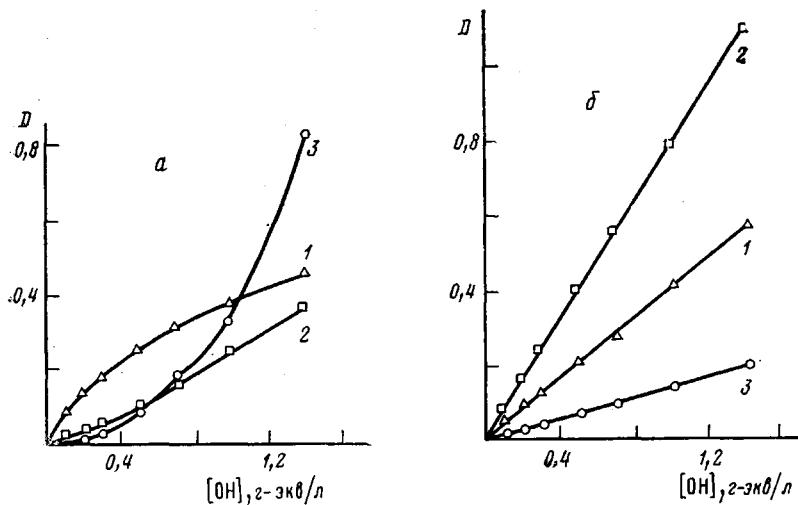


Рис. 2

природы использованных агентов. Ранее показано [1], что для синтеза полизобутилена весьма эффективной является система, включающая трехфтористый бор, спирт и фенол. В настоящей работе приведены данные по активности этой системы и предложен механизм, объясняющий причину ускорения полимеризации при совместном введении двух различных гидроксилсодержащих агентов.

В таблице приведены данные, характеризующие скорость полимеризации изобутилена под действием трехфтористого бора в присутствии метанола, бис-фенола 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенол) (НГ-2246) и их смеси. Для обеспечения достаточной активности системы при использовании лишь одного из активаторов требуется высокие его концентрации, но скорость процесса резко возрастает при использовании небольших количеств смеси спирта и фенола, что свидетельствует об их синергическом действии.

Можно было предположить, что существенное влияние на активность гидроксилсодержащих активаторов в условиях реакции будет оказывать

взаимодействие групп $-OH$. Для выяснения этого предположения проведено исследование ИК-спектров растворов метанола, НГ-2246, а также их смеси в толуоле. На рис. 1 представлены примеры ИК-спектров этих веществ. Известно [2], что «мономерные», т. е. не участвующие в образовании водородных связей, гидроксильные группы поглощают в области 3650 cm^{-1} , а при наличии водородных связей появляется поглощение в области меньших частот. В соответствии с этим при повышении концентрации метанола мы наблюдали, как и ожидалось, резкое усиление поглощения в области 3350 cm^{-1} и замедленный рост оптической плотности, соответствующий мономерным гидроксилам (рис. 2, a). Увеличение концентрации *бис*-фенола сопровождается пропорциональным возрастанием

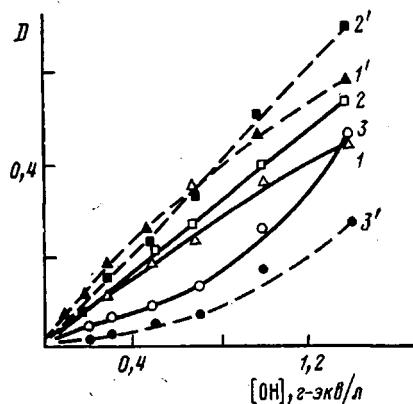


Рис. 3. Зависимость оптической плотности от концентрации смеси метанола и НГ-2246 (мольное отношение 2 : 1)

1, 2, 3 — экспериментальные, 1', 2', 3' — расчетные данные; ν, cm^{-1} : 3630 (1, 1'), 3515 (2, 2'), 3350 (3, 3')

полосы мономерных гидроксильных групп, а также второй полосы при 3515 cm^{-1} (рис. 2, б). Линейная зависимость интенсивности этой полосы от концентрации *бис*-фенола позволяет отнести ее к димерной внутримолекулярной водородной связи. Неспособность молекул НГ-2246 к образованию межмолекулярных водородных связей в отсутствие других гидроксилсодержащих агентов связана со стерическими трудностями.

С целью определения природы взаимодействия спирта с *бис*-фенолом нами проведено сравнение поглощения их смеси со значениями оптической плотности, рассчитанными по правилу аддитивности без учета взаимного влияния. Расчет проводили для трех частот: 3630 cm^{-1} — мономерные гидроксилы, 3515 cm^{-1} — димерные гидроксилы, 3350 cm^{-1} — «полимерные» гидроксилы [2]. Из рис. 3 видно, что по сравнению с расчетными значениями в спектре смеси возрастает поглощение, соответствующее меньшим значениям волновых чисел, а поглощение димерных и мономерных гидроксилов падает. Это свидетельствует в пользу образования межмолекулярных водородных связей с повышенной прочностью при участии различных гидроксилсодержащих агентов. Подобный эффект был отмечен Кахном [3] и объяснен взаимодействием более протонизированного водорода фенола с более электронодонорным атомом кислорода. По тем же причинам метанол будет более эффективным сольватирующим агентом по отношению к протону, чем фенол, что подтверждается литературными данными, например pK для сопряженной кислоты $C_6H_5OH_2^+ = -7$, а для $CH_3OH_2^+ = -2$ [4].

Таким образом, сопоставление данных по полимеризации изобутилена под действием системы трехфтористый бор — метанол — НГ-2246 с результатами ИК-спектроскопии позволяет считать, что синергическое действие смеси двух различных гидроксилсодержащих активаторов определяется сочетанием кислых свойств фенола и высокой сольватирующей способностью спирта по отношению к отщепляемому протону, иницииирующему процесс катионной полимеризации.

Изобутилен сушили литийбутилом с последующей переконденсацией. Метанол абсолютизировали метилалем магния, толуол сушили над металлическим натрием. Полимеризацию изобутилена проводили в среде жидкого этилена, объемное соотношение этилен : изобутилен = 3 : 1. За продолжительность процесса принимали время, необходимое для полного выкипания этилена. Полиизобутилен сушили в течение 30 мин при 105° и затем по весу определяли выход.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре UR-10, кювета KCl толщиной 0,1 мм.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Аносов, Н. А. Коноваленко, А. И. Ладушкин, Г. А. Прохорова, Авт. свид. 478022, 1975; Бюлл. изобретений, 1975, № 27.
2. Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, Госхимиздат, 1962, гл. 6.
3. L. Kuhn, J. Amer. Chem. Soc., 74, 2498, 1952.
4. А. Гордон, Р. Форд, Спутник химика, «Мир», 1976.

Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Ефремовский завод
синтетического каучука

Поступила в редакцию
14.III.1980

УДК 541.64 : 542.954

ОБ ОСОБЕННОСТИХ МОДИФИЦИРУЮЩЕГО ЭФФЕКТА РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ЭПОКСИУРЕТАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Кадырмамтова Ф. М., Готлиб Е. М., Дивгун С. М.,
Соколова Ю. А., Воскресенский В. А.

Одним из актуальных направлений современной полимерной химии является модификация сетчатых полимеров реакционноспособными олигомерами [1]. Наличие у модификатора активных группировок обуславливает ряд особенностей их влияния на характер формирования трехмерного полимера, что, в свою очередь, предопределяет комплекс деформационно-прочностных характеристик.

Цель настоящей работы — установление на примере модифицированного эпоксиполиуретаном эпоксидного полимера корреляционных зависимостей типа структура — свойство при варьировании таких важных физико-химических факторов, как соотношение компонентов в системе, природа концевых функциональных группировок модификатора (при условии постоянства химического строения основной цепи) и температурно-временные условия отверждения.

В качестве модификаторов промышленной эпоксидированной смолы ЭД-20 были выбраны эпоксиполиуретановый олигомер марки ЭПФТ с двумя различными типами функциональных групп (уретановые и эпоксидные), полученный на основе простого полиэфира — полифурита, 2,4-толуилендиизоцианата и глицидола ($M=1500$, содержание эпоксидных групп 5%), и полиуретановый олигомер аналогичного химического строения, в котором, однако, концевые реакционноспособные эпоксидные группы заменены на инертные метильные группировки. Отвердителем служил *m*-фенилендиамин, введенный в количестве 15 вес. ч.

Для установления корреляционных взаимосвязей в широком концентрационном интервале были изучены релаксационные, ИК-спектроскопические, теплофизические и физико-механические свойства разработанных композиций. Динамические механические испытания проводили методом вынужденных резонансных колебаний на приборе марки ДМП-1 на частотах 20—2000 Гц.

ИК-спектры получали на спектрометре ИКС-22 в области 700—5000 см⁻¹. Физико-механические характеристики определяли гостированными методами.

На основании анализа лит. данных [2, 3] и предварительных термомеханических и калориметрических исследований были выбраны четыре ступенчатых температурно-временных режима отверждения: 1) 20° — 24 ч + 100° — 4 ч + 140° — 4 ч; 2) 20° —