

4. Корнек А. Е., Кошелев Ф. Ф., Буканов А. М. Общая технология резины. 4-е изд. перераб. и доп. М.: Химия, 1978, с. 527.
5. Купцов Ю. Д. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 1971, с. 157.
6. Hermans P. H., Weidinger A. Makromolek. Chem., 1961, B. 44–46, Н. März, S. 24.
7. Weidinger A., Hermans P. H. Makromolek. Chem., 1961, B. 50, Н. Nov.– Dez., S. 98.
8. Мартынов М. А., Валегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972, с. 94.
9. Мойся В. Г., Семенова Г. М., Липатов Ю. С. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 6, с. 1337.
10. Бокий Г. Б. Кристаллохимия, 3-е изд. перераб. и доп. М.: Наука, 1971, с. 400.
11. Киселев В. Я., Малошук Ю. С., Буканов А. М., Вуюцкий С. С. Тр. МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1973, т. 3, № 1, с. 145.
12. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов./ Под ред. Линсена Б. Г. М.: Мир, 1973, с. 653.
13. Берлин А. А., Басин В. Е. Основа адгезии полимеров. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Химия, 1974, с. 391.
14. Шварц А. Г., Динзбург Б. Н. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. М.: Химия, 1972, с. 224.
15. Кулезнев В. Н., Вуюцкий С. С. Коллоидн. ж., 1973, т. 35, № 1, с. 40.

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

Поступила в редакцию
23.VI.1983

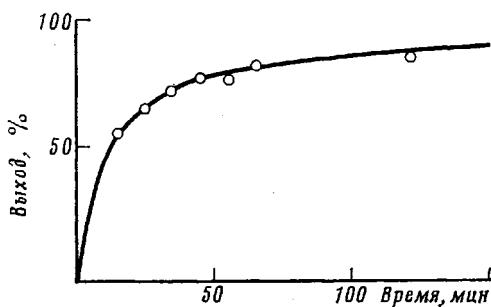
УДК 541.64:542.952

КАТИОННАЯ ЦИКЛОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ

**Степанов В. В., Баранцева А. Р., Скороходов С. С.,
Лавров В. И., Трофимов Б. А.**

Дивиниловые эфиры гликолей известны как типичные спивающие реагенты [1, 2]. В последнее время обнаружена их способность к циклополимеризации по катионному механизму [3, 4]. На примере дивиниловых эфиров этиленгликоля и диэтиленгликоля установлено, что циклополимеризация идет при инициировании процесса иодом [4], в остальных случаях образуются спищие полимеры. Растворимые полимеры низкомолекулярны, свойства их не описаны. На образование линейного циклополимера из дивинилового эфира триэтиленгликоля без экспериментальных подробностей и доказательств указывается в работе Мэтьюса [5].

Образование более чем шестичленных циклов при катионной полимеризации дивиниловых мономеров обсуждалось в литературе [6], механизм же процесса остался невыявленным. В то же время исследования в этом направлении представляются актуальными в связи с тем, что циклополимеризация легко доступных дивиниловых эфиров полиэтиленгликолов — простой путь синтеза полимеров, содержащих крауноподобные эфирные циклы. Такие полимеры широко синтезируются и используются как высокоэффективные комплексообразователи [7].



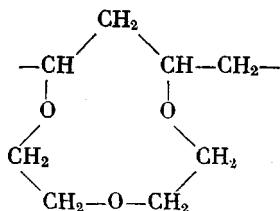
Кинетическая кривая полимеризации дивинилового эфира диэтиленгликоля (0,124 моль/л) в толуоле при -15° в присутствии 10^{-3} моль/л $\text{BF}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{O}$

В настоящей работе нами показано, что циклополимеризация дивинилового эфира диэтиленгликоля может быть успешно осуществлена при инициировании процесса как $\text{BF}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{O}$, так и стабильной солью карбения. Благоприятные условия циклополимеризации создаются понижением начальной концентрации мономера от 0,1 моль/л и ниже в интервале температур $-15 - -78^\circ$ (таблица). Несмотря на очень низкие начальные концентрации мономера, скорость полимеризации довольно высока (рисунок).

Циклополимеризация дивиниловых эфиров этилен- и диэтиленгликоля

Растворитель	$c_M \cdot 10^3$, моль/л	Катализатор	$c_K \cdot 10^3$, моль/л	T°	Время, ч	Выход, %	$[\eta]$, дл/г
Дивиниловый эфир этиленгликоля							
Толуол	0,050	$\text{BF}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{O}$	1,0	-15	6	97	Гель
Хлороформ	0,050	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+\text{AsF}_6^-$	5,0	-15	6	30	0,35
Дивиниловый эфир диэтиленгликоля							
Толуол	0,120 0,120 0,124 0,124 0,100 0,100 0,050 0,050	$\text{BF}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{O}$ $\text{BF}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{O}$	1,0 1,0 1,0 1,0 1,0 1,0 1,0 1,0	-15 -15 -15 -15 -78 -40 -15 -15	2 20 0,25 1 72 5 1 2	85 95 55 80 20 65 70 90	0,53 0,63 0,24 0,38 0,18 0,57 0,54 0,56
Толуол : хлороформ (1 : 1)	0,080	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+\text{AsF}_6^-$	0,01	-15	64	30	0,62
Хлороформ	0,070	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+\text{AsF}_6^-$	0,004	-15	0,5	100	0,72

Растворимым образцам полимеров мы приписываем циклическое строение.



Это согласуется с низким содержанием двойных связей в полимерах (по данным ИК-спектров, 2–3%) и соотношением площадей пиков при 3,6 δ ($-\text{O}-\text{CH}_2-$) и при 1,7 δ ($-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-$) в спектре ПМР. Вывод об образовании десяти- и семичленных циклов опирается на сведения о химизме катионной циклополимеризации [6] и согласуется с данными работы [4]. Детальное исследование строения полимеров методами ИК-спектроскопии проводится в настоящее время.

Циклополимеры из дивинилового эфира диэтиленгликоля представляют собой белые порошки, растворимые в ароматических и хлорированных углеводородах и в воде, но нерастворимые в предельных углеводородах, эфире, ацетоне. При проведении полимеризации до конверсии 90% и выше иногда образуются нерастворимые продукты. Растворимость полимеров может быть также утрачена при хранении, что объясняется их сшиванием за счет остаточных боковых винилоксигрупп. Для удаления этих групп полимеры подвергали мягкому гидролизу со следами кислоты.

Циклополимеризацию дивинилового эфира этиленгликоля осуществляли аналогичным образом; спектроскопически было показано, что образующиеся продукты содержат семичленные циклы.

Оба циклополимера при нагревании их водных растворов при 58° выпадают в осадок и вновь растворяются при охлаждении. Такое поведение указывает на возможную аналогию с поли-1,2-диметоксиэтиленом, обнаруживающим в разбавленных водных растворах конформационный переход клубок — глобула [8].

Интерпретация механизма циклополимеризации дивиниловых эфиров полиэтиленгликолей пока затруднительна. Возможно, имеет значение специфический электронный эффект, отмеченный одним из авторов настоящего сообщения при исследовании реакции электрофильного присоединения спиртов к виниловым эфирам [9].

Дивиниловые эфиры получали прямым винилированием гликолов ацетиленом при повышенном или атмосферном давлении [10]. Мономеры подвергали дополнительной очистке последовательной перегонкой над NaBH_4 , LiAlH_4 (по 5% от веса мономера) и над металлическим натрием в сосуд Шленка.

Растворители подвергали очистке по общепринятым в катионной полимеризации методикам. $\text{BF}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{O}$ использовали свежеперегнанный в токе инертного газа. Стабильную соль карбения $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+\text{AsF}_6^-$ использовали без дополнительной очистки.

Полимеризацию проводили с использованием шприцевой техники. Процесс останавливали метанолом, полимеры переосаждали в петролейный эфир. ИК-спектры измеряли на спектрометре UR-20 (ГДР), спектры ПМР на спектрометре JNM-3, 60 МГц (Япония). Содержание остаточных винилоксигрупп определяли по полосе 1610 cm^{-1} в ИК-спектрах; вязкость полимеров измеряли при 20° в хлороформе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jones D. M., Wood N. F. Chem. Ind., 1963, № 52, S. 2009.
2. Волкова Л. М., Королев Г. В., Дубовицкий Ф. И. А. с. 518506 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1976, № 23, с. 78.
3. Nishikubo T., Iizawa T., Yoshinaga A., Nitta M. Makromolek. Chem., 1982, v. 183, N 4, p. 789.
4. Seung S. L. N., Young R. N. Polymer Letters, 1978, v. 16, N 7, p. 367.
5. Mathias L. J., Canterbury J. B., South M. Polymer Letters, 1982, v. 20, N 9, p. 473.
6. Butler G. B. J. Polym. Sci. C, 1978, v. 64, p. 71.
7. Lehn J. M. Pure Appl. Chem., 1978, v. 50, N 9, p. 871.
8. Ануфриева Е. В., Волькенштейн М. В., Готлиб Ю. Я., Краковяк М. Г., Пауков В. Д., Степанов В. В. Докл. АН СССР, 1972, т. 207, № 6, с. 1379.
9. Трофимов Б. А. Гетероатомные производные ацетилена. М.: Наука, 1981, с. 31.
10. Шостаковский М. Ф., Трофимов Б. А., Атавин А. С., Лавров В. И. Успехи химии, 1968, т. 27, № 2, с. 2070.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
28.VI.1983

Иркутский институт органической химии
СО АН СССР

УДК 541.64:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОУПРУГИХ (ДИНАМИЧЕСКИХ) ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ, В ПРОЦЕССЕ ЕГО СТАРЕНИЯ

Булгакова Г. М., Виноградова В. Г., Яновский Ю. Г.

Окислительная деструкция полимеров, в частности полиолефинов, по существующим в настоящее время представлениям, осуществляется как цепной радикальный процесс, включающий три основные стадии: инициирование, продолжение и обрыв цепей [1]. В соответствии с этими представлениями деструкция полимера может быть заторможена введением веществ (ингибиторов), активно взаимодействующих с образующимися свободными радикалами и обрывающими вследствие этого цепной процесс. Такими добавками в промышленности для полиолефинов (ПЭ в