

ЛИТЕРАТУРА

1. Гольданский В. И. Физическая химия позитрона и позитрония. М., 1968. 250 с.
2. Баргнев Г. М. Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стекла. М., 1974. 240 с.
3. Варисов А. З., Кузнецов Н. Н., Прокопьев Е. П., Филиппов А. И. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 10. С. 1892.
4. Brandt W. // Appl. Phys. 1974. V. 5. № 1. P. 1.
5. Чугунова Н. Ф., Старцев В. М., Баргнев Г. М., Бардышев И. И., Скворцов А. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1944.
6. Hernandez J. P., Choi S. J. // Phys. Rev. 1969. V. 188. № 18. P. 340.
7. Chuang S. Y., Tao S. J., Wilkenfeld J. M. // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. № 2. P. 737.
8. Баргнев Г. М., Кобляков А. И., Баргнева А. Г., Чалых А. Е. / Физико-химическая
9. Тамуж В. П., Куксенко В. С. Микромеханика разрушения полимерных материалов. Рига, 1978. 294 с.
10. Баргнев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. 290 с.

Институт физической
химии АН СССР

Поступила в редакцию
4.VII.1986

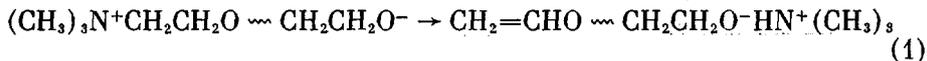
Московский текстильный
институт им А. Н. Косыгина

УДК 541.64:547.422

СИНТЕЗ МАКРОМОНОМЕРОВ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ОКИСИ ЭТИЛЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТРИМЕТИЛАМИНА

Казанский К. С., Птицына Н. В.

Третичные амины (ТА) — эффективные катализаторы анионной полимеризации некоторых гетероциклов. В ряде случаев инициирование происходит нуклеофильной атакой амина с раскрытием цикла и образованием цвиттер-ионных активных центров [1—3]. Четвертичные аммониевые ионы в условиях полимеризации нестабильны и распадаются, что приводит к появлению ненасыщенности. Распад происходит, видимо, по механизму Гофмана, и, поскольку полимерная цепь является единственным заместителем при азоте, способным к β-элиминированию, реакция приводит к макромолекулам с концевыми двойными связями



Их можно рассматривать как макромолекулярные мономеры (макромономеры), привлекающие в последнее время особое внимание [4, 5].

Настоящая работа посвящена анализу возможностей синтеза макромономеров ПЭО таким путем.

Триметиламин (ТМА), выделенный из солянокислого раствора реакцией со щелочью, дважды конденсировали на щелочь и испаряли в емкости вакуумной установки. Затем ТМА трижды выдерживали над натрием, каждый раз конденсируя на свежую порцию металла, и в заключительной стадии обрабатывали толуилендиизоцианатом (при ~3,6°). Такая очистка гарантирует удаление всех протонсодержащих примесей, в том числе первичных и вторичных аминов. Окись этилена (ОЭ) с государственным Знаком качества многократно конденсировали на свежий Са₂Н. Используемая ОЭ имела влажность не более 0,005%.

Полимеризацию проводили в запаянных стеклянных ампулах, которые предварительно вакуумировали до 10⁻⁴ мм рт. ст. при нагревании стенок пламенем горелки. ОЭ и ТМА дозировали по давлению из мерных объемов. После завершения полимеризации и вакуумирования реакционной массы от непрореагировавших ОЭ и ТМА выход ПЭО определяли по весу, а полимер трижды пересаждали из изопропилового спирта при охлаждении до 5°.

Молекулярную массу ПЭО измеряли методом ГПХ на приборе «Waters-200» с ТГФ в качестве элюэнта с калибровкой по стандартным ПЭГ. Ненасыщенность в ПЭО количественно определяли методом озонирования на приборе АДС-4 в растворах CCl_4 при 0° , используя стильбен в качестве стандарта. Кинетика озонирования исследуемых образцов соответствовала кинетике озонирования олефиновой связи [6]. Спектры ЯМР ^1H снимали на спектрометре «Брукер» SXP-4100 при частоте 90 МГц в CCl_4 . В качестве эталона использовали бензол ($\delta=7,2$ м. д.).

Процесс образования ненасыщенности при анионной полимеризации оксиранов под действием ТА рассматривался ранее как побочная реакция, являющаяся отклонением от обычной схемы полимеризации. Эта стадия, однако, приобретает самостоятельное значение в свете широко

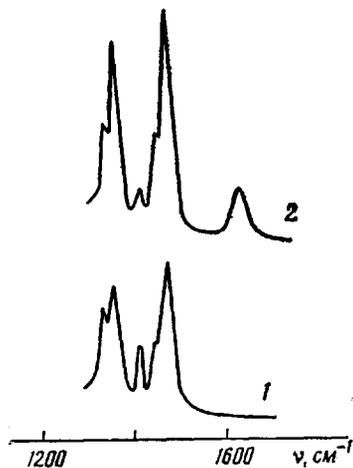


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры ПЭГ (1) и макромономера (2). $M=1500$ (1) и 1450 (2)

Рис. 2. Зависимость функциональности от глубины превращения и времени выдержки системы. Концентрация ТМА: 1 (1), и 0,5 мол. % (2). $T=50^\circ$

Рис. 3. Зависимость функциональности от концентрации инициатора и температуры полимеризации: 1, 3 – 50, 2 – 90°; 3 – инициатор диазобисцикло-2,2,2-октан; $q \sim 1$

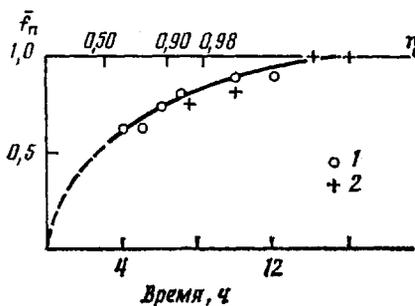


Рис. 2

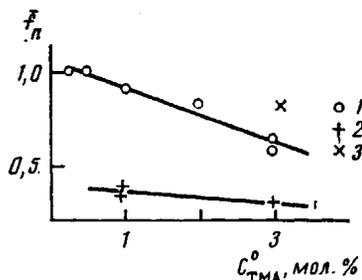


Рис. 3

исследуемого в настоящее время синтеза монофункциональных реакционноспособных полимеров – макромономеров, их гомо- и сополимеризации с целью создания новых материалов или придания традиционным полимерным материалам практически важных свойств. Преимуществом исследуемой в данном случае полимеризации является одностадийность процесса синтеза, тогда как чаще всего его осуществляют в две и более стадии.

Наличие двойных связей в образующихся полимерах показано методами ЯМР- и ИК-спектроскопии. Среднечисленную функциональность макромономеров \bar{f}_n , являющуюся отношением числа ненасыщенных групп к полному числу макромолекул, и ее зависимость от условий полимеризации количественно изучали методом озонирования. На рис. 1 представ-

лены ИК-спектры поглощения ПЭГ и одного из исследуемых образцов. Их сопоставление обнаруживает в продукте полимеризации новую по сравнению с ПЭГ полосу при 1625 см^{-1} , соответствующую валентным колебаниям винилэфирной группы [7]. В ЯМР-спектре образца наблюдали разрешенный квартет в области 6,1–6,5 м.д., отнесенный к СН-протонам на основании данных [8]. Полученное из сопоставления интегральных интенсивностей эталона и образца (М_n=2300) значение \bar{f}_n , равное 0,80, хорошо совпало с величиной 0,89, измеренной методом озонирования. Указанные сигналы полностью исчезают после радикальной полимеризации макромономера.

Кинетические данные (рис. 2) свидетельствуют о монотонном росте \bar{f}_n с глубиной превращения q . Предельное значение $\bar{f}_n=1$ не всегда достигается даже при полной конверсии, и функциональность возрастает

Полимеризация ОЭ под действием ТМА в массе при 50°

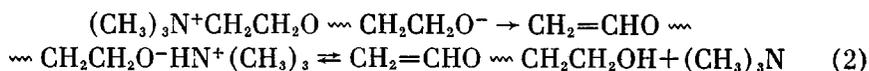
C _{ТМА} ⁰ , мол. %	Время, ч	q	ММ		C _p /C _{ТМА} ⁰
			расчетная	\bar{M}_n^*	
0,25	15,0	1,00	17 600	3240	5,43
0,50	14,0	1,00	8 890	2880	3,06
1,00	2,0	0,11	460	740	0,61
1,00	3,0	0,21	940	1020	0,92
1,00	4,0	0,34	1 500	1320	1,14
1,00	4,5	0,50	2 200	1700	1,30
1,00	5,7	0,78	3 430	2090	1,64
1,00	8,0	0,98	4 310	2090	2,06
1,00	10,0	1,00	4 400	2200	1,98
1,00 **	7,5	1,00	4 400	1260	3,50
2,00	15,00	1,00	2 400	2000	1,10
3,00	8,5	1,00	1 440	1450	1,01
3,00 **	7,5	1,00	1 440	960	1,52
19,70	10,0	0,95	180	1260	0,14

* По данным ГПХ.

** При 90°.

при выдерживании системы после завершения полимеризации, видимо, из-за продолжающегося распада четвертичных аммониевых групп. Увеличению функциональности способствует также понижение концентрации ТМА (рис. 3). Оба эти результата являются, скорее всего, следствием замкнутости системы и конкуренции реакций распада и зарождения активных центров. Последняя, очевидно, имеет более высокую энергию активации, поскольку при 50° образуется макрономер с более высокой функциональностью, чем при 90°. Функциональность зависит также от природы ТА и, например, в случае diazobicyclo-2,2,2-октана она выше, чем с ТМА.

В таблице представлены данные по ММ полученных макромономеров. Как видно, ММ имеет тенденцию к росту с конверсией и с понижением температуры, но ее поведение в целом существенно отличается от типичного для живой полимеризации ОЭ [9]. Анализ полученных данных показывает, что для данной системы, с одной стороны, характерна низкая эффективность иницирования (опыты при малой конверсии или с большой концентрацией ТМА), с другой — образование макромолекул в количестве, превышающем исходную концентрацию инициатора (C_p/C_{ТМА}⁰). Поскольку передача цепи не характерна для ОЭ, можно допустить наличие реиницирования по схеме



Освобождающийся амин является источником новых цепей. Свободный ТМА действительно обнаруживается в системе на любой стадии методом ИК-спектроскопии.

Детальный анализ механизма полимеризации в настоящее время затруднен, однако имеющиеся количественные данные позволяют оптимизировать процесс получения макромономеров. Предельно высокие значения функциональности достигаются проведением полимеризации при низких концентрациях инициатора и температуре. Как следует из таблицы и рис. 2, макромомеры с $\bar{f}_n \approx 1$ можно получить за одинаковый промежуток времени при различных концентрациях ТМА. В этом случае определяющим критерием оказываются требования к ММ, которые могут лежать в интервале 1500–3200.

Одностадийный синтез макромономеров ПЭО с винилэфирной концевой группой и их последующие превращения открывают путь к введению фрагментов ПЭО в различные системы с целью придания им характерных для ПЭО свойств — гидрофильности, антистатичности, сорбции катионов и т. п.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yamashita J., Ito K., Nakanita F. // Makromolek. Chem. 1969. В. 127. № 1. S. 292.
2. Kazanskii K. S., Solovyanov A. A., Entelis S. G. // Advances in Ionic Polymerization. Warszawa, 1975. P. 77.
3. Куш П. П., Комаров Б. А., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 21. С. 1697.
4. Rempp P., Franta E. // Advances Polymer Sci. 1984. V. 58. № 1. P. 1.
5. Ito K., Tsuchida H., Hayashi K., Kitano T., Jamada E., Matsumoto T. Polymer J. 1985. V. 17. № 7. P. 827.
6. Ермолаева Т. А., Любомиров И. В., Позняк Т. И., Лисицын Д. М. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1975. № 1. С. 49.
7. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. С. 57.
8. Hamade T., Revillon A., Guyot A. // Europ. Polymer. J. 1984. V. 20. № 9. P. 855.
9. Kazanskii K. S., Solovyanov A. A., Entelis S. G. // Europ. Polymer J. 1971. V. 7. № 10. P. 1421.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
4.VII.1986.

УДК 541.64:543.422.27

СПИН-МЕЧЕННЫЕ КАУЧУКИ С ЖЕСТКО СВЯЗАННЫМ НИТРОКСИЛЬНЫМ ЦЕНТРОМ

Барашкова И. И., Мартин В. В., Анфимов Б. Н.,
Вассерман А. М., Володарский Л. Б.

Спиновые метки и зонды в последние годы широко применяют при исследовании молекулярной динамики полимеров и биополимеров [1, 2]. Особый интерес для физикохимии полимеров и молекулярной биологии представляет спин-меченые макромолекулы с жестко связанным нитроксильным центром, так как подвижность таких центров непосредственно отражает локальную подвижность полимерных цепей.

В настоящее время известно лишь несколько полимеров, в которых нитроксильный центр жестко связан с полимерной цепью: ПЭ [3], ПС [4], сополимер хлорангидрида терефталевой кислоты и 1,10-декандиола [5]. Получение таких полимеров, как правило, представляет собой самостоятельную задачу.