

УДК 542.952.6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

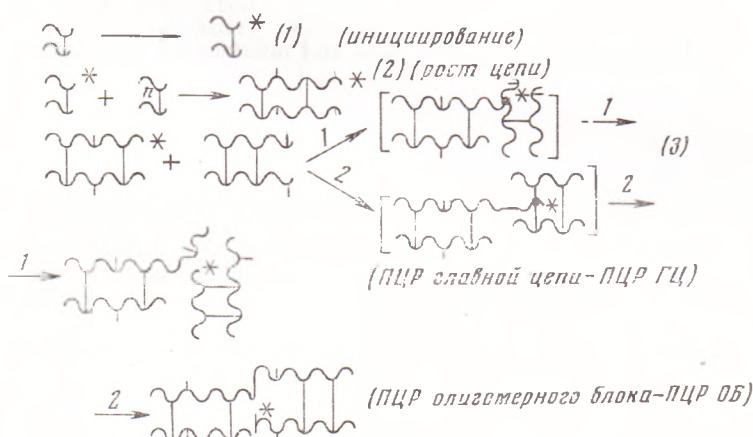
Л. М. ВОЛКОВА, член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОПЯН

**О РОЛИ И ИДЕНТИФИКАЦИИ РЕАКЦИИ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ
С РАЗРЫВОМ МЕЖУЗЛОВОЙ ЦЕПОЧКИ ПРИ ТРЕХМЕРНОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОЛИГОМЕРОВ**

Ранее ⁽¹⁾ было показано, что при линейной полимеризации гетероциклов и альдегидов, наряду с известными четырьмя типами элементарных процессов (зарождение, рост, гибель и передача цепи), существует также пятый элементарный акт — передача цепи с разрывом макромолекулы.

При трехмерной полимеризации бифункциональных олигомеров, при водящей к сетчатым полимерам, можно предположить существование аналогичного элементарного акта — реакции передачи цепи с разрывом — межузловой цепочки (п.ц.р. м.ц.). При этом растущий активный центр может реагировать с межузловой цепочкой полимерной сетки с последующим ее разрывом.

В зависимости от места атаки можно различить п.ц.р. главной цели (1) и п.ц.р. олигомерного блока (2). Схематически это можно представить себе следующим образом:



где ~ полимеризационноспособная группа

~* растущий активный конец

главная цепь

олигомерный блок

Цель настоящей работы — разработка метода, позволяющего обнаружить существование реакции передачи цепи с разрывом межузловой цепи при полимеризационном синтезе сетчатых полимеров. Как известно, общий метод оценки реакции п.ц.р. отсутствует, а химические методы и кинетические приемы, использованные ранее ⁽¹⁾ для доказательства нали-

чия этой реакции в случае линейных гетероцепочных полимеров, невозможно применить к сетчатым полимерам.

В настоящей работе мы предлагаем идентифицировать п.п.р. м.ц., в частности п.п.р. с разрывом олигомерного блока (о.б.) по различиям химического строения узлов полимерной сетки, возникающих за счет реакции роста цепи и реакции п.п.р. о.б.

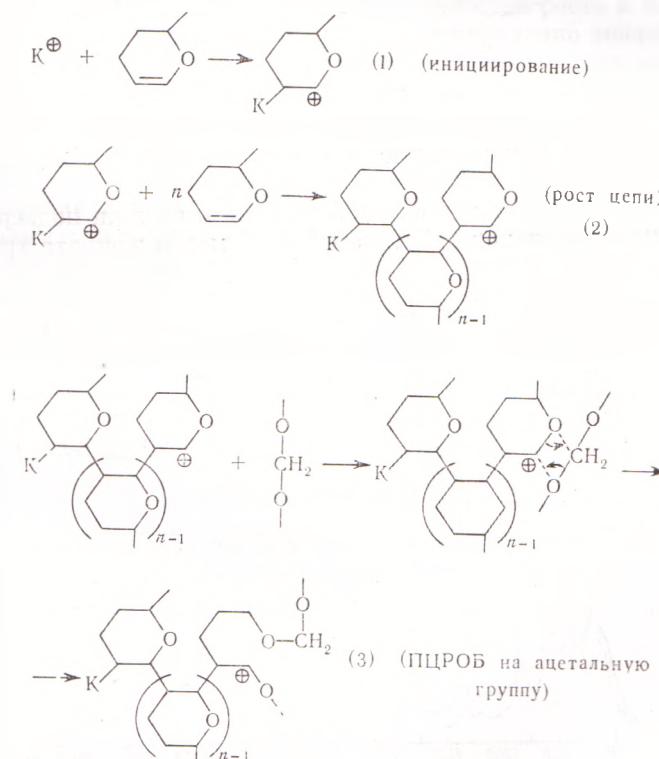
Для осуществления этой задачи необходимо подобрать исходный бифункциональный олигомер, отвечающий следующим требованиям:

1) имеющий в олигомерном блоке химическую группировку, способную вступать в реакцию передачи цепи с разрывом при взаимодействии с растущим активным центром;

2) содержащий такие концевые полимеризующиеся группы, которые при реакции роста цепи и реакции п.п.р. о.б. превращаются в узлы полимерной сетки различного химического строения.

Кроме того, необходимо выбрать аналитический метод, позволяющий фиксировать эти различия. Всем перечисленным требованиям отвечают бифункциональные олигомеры, содержащие ацетальные и сложноэфирные группы в олигомерном блоке и имеющие концевые группы циклических виниловых эфиров.

Трехмерная катионная полимеризация этих олигомеров протекает по схеме (противоион везде опущен):

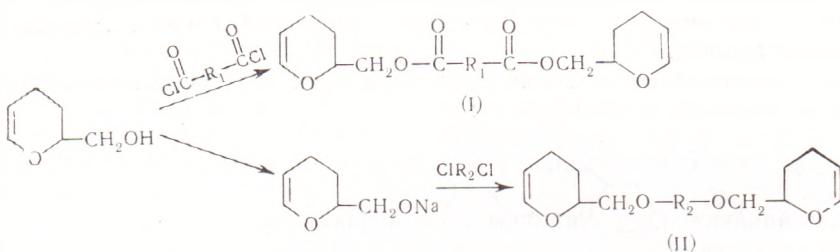


Как видно из схемы, рост цепи по двойным связям приводит к образованию тетрагидропирановых узлов, тогда как при п.п.р. о.б. на сложноэфирную группу, например, должно произойти раскрытие тетрагидропиранового цикла. За этим процессом можно следить по изменению интенсивности полосы поглощения, характерной для циклических эфиров в области 1070 cm^{-1} с помощью И.-К. спектроскопии. Следует отметить, что при катионной полимеризации самого дигидропирана (^{2,3}) изменение спектра в этой области не наблюдается.

Таблица 1

Тип олигомера	R ₁	R ₂		T _{кип.} , °C	n _D ²⁵	d ₄ ²⁵	MR _D		Найдено, %		Вычислено, %	
							найдено	вычислено	C	H	C	H
I	—(CH ₂) ₇ —	—	2,3-дигидропиринаилметиловый эфир азелайновой кислоты		1,4830	1,0911	99,57	100,43	66,41	8,63	66,29	8,48
II	—	—(CH ₂ O)—	1,5-ди-2,3-дигидропиринаил-2-метоксиметилаль	145—145,5/0,5 мм	1,4800	—	—	—	59,61	8,23	59,98	8,06

Необходимые гетероцепочные олигомеры, содержащие концевые дигидропирановые циклы, синтезированы нами исходя из 2-оксиметилдигидропирана по схеме:



В табл. 1 приведены характеристики двух представителей этих классов олигомеров.

Олигомеры I и II после тщательной очистки и осушки подвержены катионной полимеризации под действием $1 \cdot 10^{-2}$ мол/л эфирата трехфторис-

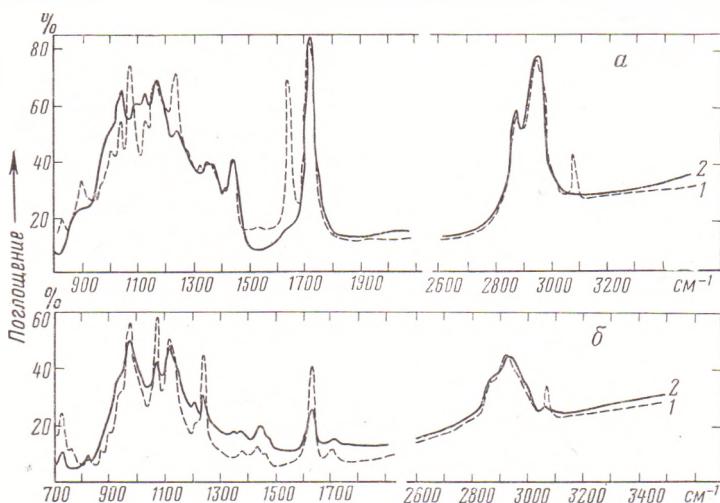


Рис. 1. И.-к. спектры олигомеров и полученных из них трехмерных полимеров: *α* — I ($R_1 = -(CH_2)_7-$); *β* — II ($R_2 = -(OCH_2)_3-$). 1 — олигомеры, 2 — трехмерные полимеры

того бора в блоке при 50° С в вакууме. При этом происходит экзотермическая реакция, а полимеризаты представляют собой прозрачные неплавкие стеклообразные вещества, нерастворимые в обычных органических растворителях.

На рис. 1 представлены и.-к. спектры поглощения олигомеров I и II и полученных из них трехмерных полимеров. Сопоставление спектров олигомеров и трехмерных полимеров показывает, что в спектрах полимеров не возникает каких-либо новых полос поглощения; это означает, что в ходе полимеризации не происходит образования новых химических связей; исчезают полностью, либо уменьшаются интенсивности полос поглощения двойных связей 3080 cm^{-1} ($\text{C}-\text{H}$ при $\text{C}=\text{C}$); 1640 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$) и 1240 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}$ при $\text{C}=\text{C}$), следовательно, полимеризация протекает за счет двойных связей дигидропиранового цикла; уменьшается интенсивность полосы поглощения 1070 cm^{-1} , являющейся характеристической для $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -связи в тетрагидропирановом цикле. Этот факт свидетельствует о том, что происходит раскрытие тетрагидропирановых колец.

На основании этих данных можно сделать вывод о том, что при катионной трехмерной полимеризации гетероцелевых олигомеров, содержащих концевые группы виниловых эфиров и имеющих в олигомерном блоке такие типы химических группировок как ацетальные и сложноэфирные, наряду с обычными элементарными процессами существует элементарный акт передачи цепи с разрывом олигомерного блока — разновидности п.ц.р. м.ц. При этой реакции происходит дробление олигомерного блока по местам, где содержится гетероатом со встраиванием фрагментов олигомерного блока в главные цепи полимерной сетки. Это означает, что вводя определенные типы химических связей в олигомерный блок бифункционального олигомера и меняя соотношение скоростей роста и п.ц.р. о.б. при ионной трехмерной полимеризации, можно направленно воздействовать на такой важный параметр топологии полимерных сеток, как распределение узлов полимерной решетки в объеме. Существование п.ц.р. м.ц. при трехмерной ионной сополимеризации позволяет внедрять звенья сополимера не только в главную цепь, но и в олигомерный блок, открывая возможность для получения регулярных сетчатых полимеров.

В заключение следует отметить, что разработанный метод, очевидно, может позволить и количественно определить масштабы участия в реакции п.ц.р. о.б. различных типов химических связей, имеющихся в олигомерном блоке бифункционального олигомера. Это дает возможность более строго подойти к установлению связи между механическими свойствами и строением сетчатых полимеров.

Филиал Института химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
11 V 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Ениколопян, Химическая кинетика и цепные реакции, «Наука», 1966. ² F. Tamura, J. Hinishi et al., J. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. Sect., 67, 1073 (1964). ³ K. Kamio, K. Meijerse et al., Makromol. Chem., 90, 187 (1966).
⁴ H. Voetter, H. Tshamler, Monatsh., 84, 134 (1953); 83, 1502 (1952).