

3. Б. В. Озерковский, В. П. Рощупкин, Высокомолек. соед., А12, 784 1970.
 4. В. П. Рощупкин, В. В. Кочервинский, Высокомолек. соед., Б12, 41, 1970.
 5. З. А. Карапетян, В. В. Кочервинский, В. П. Рощупкин, Б. Р. Смирнов, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., Б11, 252, 1969.
 6. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, изд-во «Наука», 1967.
-

УДК 541.64 : 547.37 : 541.128

О СТЕРЕОСПЕЦИФИЧНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

*В. З. Анненкова, А. К. Халиуллин, А. И. Инюткин,
М. Ф. Шостаковский*

Ранее был предложен способ получения полимеров простых виниловых эфиров, обладающих упорядоченной структурой, в присутствии катализитических систем общей формулы $\text{AlCl}_3 - \text{SnR}_m\text{Cl}_n$ (R — алкил, арил; $n = 0, 1, 2$; $m + n = 4$) при комнатной температуре [1].

Цель настоящего сообщения — выяснение влияния природы мономера и катализатора, а также концентрации катализатора на упорядоченность структуры поливиниловых эфиров, образующихся в присутствии указанных катализитических систем.

Экспериментальная часть

Простые виниловые эфиры получали винилированием спиртов по методу Фаворского-Шостаковского, очистку вели по известным методикам [2]. Для полимеризации использовали продукты хроматографической чистоты. Катализаторы получали смешением эквимолекулярных количеств хлорида алюминия и оловоорганического соединения в бензole, после растворения готовили раствор определенной концентрации (0,01—0,02 M). Полимеризацию проводили в растворе бензола при 20°, объемное соотношение мономер : растворитель = 1 : 1. Все операции, связанные с приготовлением раствора катализатора и дозированием его в ампулы, проводили в перчаточном боксе в атмосфере чистого, сухого азота.

Оценку упорядоченности структуры полимеров производили по дифрактограммам. Увеличению упорядоченности структуры соответствовало увеличение числа и интенсивности диффузных максимумов, а также уменьшение их ширины. Съемка дифрактограмм полимеров была описана нами ранее [3]. Образцы полимеров для съемок приготавливали в виде тонких пленок (0,5 мм) и выдерживали в течение 72 час. при 25°.

Обсуждение результатов

В присутствии катализитических систем $\text{AlCl}_3 - \text{SnR}_m\text{Cl}_n$ были получены полимеры винилэтилового (ВЭЭ), винилизопропилового (ВИПЭ), винил-*n*-бутилового (ВБЭ), винилизобутилового (ВИБЭ), винилциклогексилового (ВЦГЭ) и винилфенилового (ВФЭ) эфиров. Полученные полимеры представляли собой белые твердые порошки (полимеры ВФЭ), вязкие жидкости (полимеры ВЭЭ), бесцветные каучукоподобные массы (полимеры ВБЭ, ВИБЭ и ВИПЭ) или стекловидные вещества (полимеры ВЦГЭ).

Из рис. 1 видно, что полимеры ВИБЭ, ВБЭ, ВИПЭ и ВЦГЭ обладают более упорядоченной структурой по сравнению с полимерами ВФЭ и ВЭЭ. Литературные данные свидетельствуют о том, что малая упорядоченность структуры полимеров ВФЭ и ВЭЭ также характерна для полимеризации в присутствии других стереоспецифических катализаторов [4—6]. Сравнение дифрактограмм полимеров ВБЭ и ВИБЭ (рис. 1, кривые 1—4) с рентгенограммами изотактических, кристаллических полимеров соответствующих виниловых эфиров [7—10] позволяет сделать вывод об изотак-

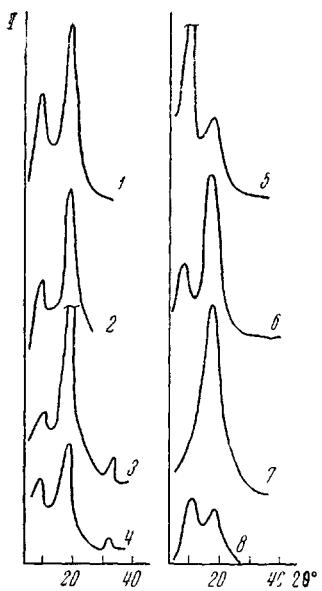


Рис. 1

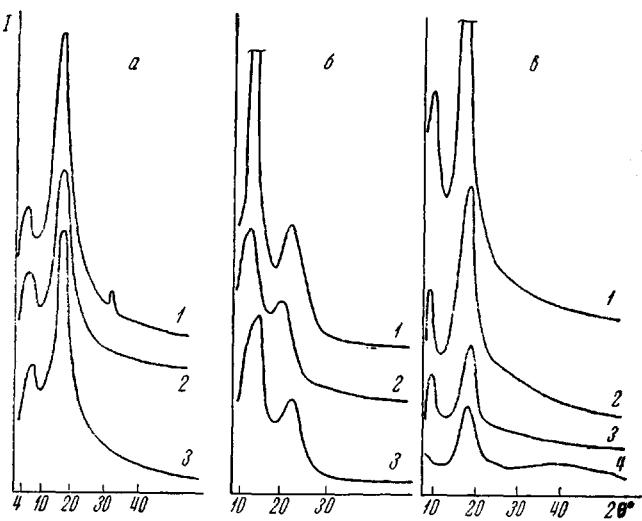


Рис. 2

Рис. 1. Дифрактограммы поливиниловых эфиров:

1, 2 — ВИБЭ; 3, 4 — ВБЭ, 5 — ВИПЭ; 6 — ВЦГЭ; 7 — ВФЭ; 8 — ВФЭ; катализаторы: 1, 3, 7 — $\text{AlCl}_3 - \text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$; 2 — $\text{AlCl}_3 - \text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$; 4 — $\text{AlCl}_3 - \text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$; 5, 6, 8 — $\text{AlCl}_3 - \text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$,

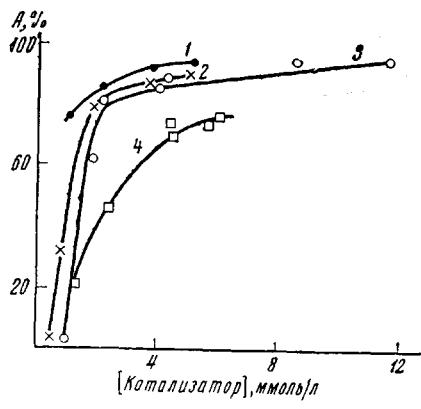


Рис. 3

Рис. 2. Дифрактограммы поливиниловых эфиров, полученных при различной концентрации $\text{AlCl}_3 - \text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$:

а — ВБЭ; концентрация катализатора 17 (1), 8,5 (2), 4,3 лмоль/л (3); б — ВИПЭ; концентрация катализатора 5,8 (1), 4,3 (2), 2,2 лмоль/л (3); в — ВИБЭ; концентрация катализатора 0,9 (1), 3,75 (2), 5,0 (3), 7,5 ммоль/л (4)

Рис. 3. Влияние концентрации катализатора на выход поливиниловых эфиров A:
1 — ВИБЭ, 2, 3 — ВБЭ, 4 — ВИПЭ; катализаторы: 1, 3, 4 — $\text{AlCl}_3 - \text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$, 2 — $\text{AlCl}_3 - \text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$

тичности полученных нами полимеров и сравнительно хорошей упорядоченности их структуры.

Различие в природе органических радикалов катализаторов или различное число атомов хлора в молекуле оловоорганического компонента каталитических систем не оказывает существенного влияния на упорядоченность структуры образующихся поливиниловых эфиров (при постоянстве концентрации катализатора). Так, замена тетрафенилолова на тетрабутилолово или трифенилхлорид олова лишь незначительно уменьшает упорядоченность структуры полимеров ВИБЭ и ВБЭ (рис. 1, кривые 1—4 соответственно).

Гораздо большее влияние на упорядоченность структуры поливиниловых эфиров оказывает изменение концентрации катализатора, причем это влияние определяется природой мономера и каталитической системы. Увеличение концентрации катализатора способствует улучшению упорядоченности структуры полимеров ВБЭ и ВИПЭ (рис. 2, а и б), но в случае ВИБЭ увеличение концентрации катализатора приводит к значительному понижению упорядоченности структуры полимера, вплоть до аморфной (рис. 2, в).

Различное влияние изменения концентрации каталитической системы на упорядоченность структуры поливиниловых эфиров объясняется, по нашему мнению, различной реакционноспособностью мономеров (рис. 3). Увеличение концентрации катализатора при полимеризации ВИБЭ, являющегося наиболее активным из рассматриваемых нами мономеров, приводит, по-видимому, к значительному возрастанию скорости полимеризации, что, как известно, способствует образованию нерегулярного полимера. Скорость полимеризации менее активных ВБЭ и ВИПЭ, очевидно, возрастает в меньшей степени, не достигая величины, при которой рост цепи становится нерегулируемым. Однако повышение концентрации каталитической системы $\text{AlCl}_3-\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$, более активной по сравнению с $\text{AlCl}_3-\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ (рис. 3), оказывает уже неблагоприятное влияние на структуру полимеров ВБЭ.

Таким образом, экспериментальные результаты позволяют сделать предположение о наличии некоторой «критической» концентрации катализатора, превышение которой приводит к значительному увеличению скорости полимеризации, вследствие чего происходит понижение и даже исчезновение стереоспецифичности процесса.

Выводы

На основании рентгенографического исследования поливиниловых эфиров, полученных в присутствии каталитических систем $\text{AlCl}_3-\text{SnR}_m\text{Cl}_n$, установлено, что изменение концентрации катализаторов оказывает значительное влияние на упорядоченность структуры полимеров. Характер данного влияния определяется активностью мономера и катализатора.

Иркутский институт органической химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
1 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. З. Аниенкова, А. К. Халиуллин, Э. А. Гайцева, Р. Г. Мирсков, Авт. свид. 255561, 1968; Бюлл. изобретений, 1969, № 33, 95.
2. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд-во АН СССР, 1952.
3. М. Ф. Шостаковский, В. З. Аниенкова, А. К. Халиуллин, А. И. Июткин, Э. А. Гайцева, В. Н. Салауров, Высокомолек. соед., A11, 1979, 1969.
4. А. В. Калабина, Н. А. Тюкавкина, Г. П. Манцивода, Р. В. Красовский, Высокомолек. соед., 3, 1150, 1961.
5. T. Kodama, T. Higashimura, S. Okamura, Chem. High Polymers. Japan, 18, 267, 1961.
6. I. Lal, I. E. McGrath, J. Polymer Sci., A2, 3369, 1964.
7. G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, U. Giannini, S. Ceska, Angew. Chemie, 71, 205, 1959.
8. K. Iwasaki, J. Polymer Sci., 56, 27, 1962.
9. A. D. Ketley, J. Polymer Sci., 62, S81, 1962.
10. G. Dall'Asta, J. W. Bassi, Chimica e industria, 43, 999, 1961.

УДК 541.64:539.3

К ВОПРОСУ О НЕКОТОРЫХ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ЭПОКСИДОТИОКОЛОВЫХ СМЕСЕЙ

И. З. Чернин

В [1, 2] установлено, что жидкие полисульфидные тиоколы сополимеризуются с эпоксидами при наличии аминных катализаторов, главным образом, между меркаптанными группами и эпоксигруппами. В результате образуются полимеры трехмерного строения, содержащие полисульфидные сегменты. Известно [3], что тиоколы при действии механической нагрузки