

4. В. Н. Шумов, Я. М. Паушкин, А. Ф. Лунин, Высокомолек. соед., Б12, 101, 1970.
5. Я. М. Паушкин, А. Ф. Лунин, В. А. Александрова, Высокомолек. соед., Б11, 18, 1969.
6. Г. Н. Горшков, М. Н. Губарева, А. М. Сладков, В. И. Касаточкин, Ж. физ. химии, 39, 2995, 1965.
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 90.

УДК 541.64 : 542.952/954

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА

*Ф. И. Якобсон, В. В. Америк, Д. В. Павлюков,
В. Ф. Петрова, В. Ш. Штейнбак, Б. А. Кренцель*

Ранее было показано, что при полимеризации пропилена на катализитической системе $TiCl_3 + (C_2H_5)_2AlCl$ в растворе пропана имеет место образование «долгоживущих» макроцепей полипропилена [1]. Значительные времена «жизни» макроцепей позволяют осуществить синтез блок-сополимеров пропилена с рядом виниловых мономеров путем последовательной подачи мономеров в зону реакции [1—3]. При этом «живой» конец макроцепи пропилена является активным центром гомополимеризации введенного сомономера. Время жизни макроцепей полипропилена τ определяется температурой полимеризации и составляет свыше 5 час. при температуре полимеризации 30° ; 3—4 часа — при 40° ; 2—3 часа — при 50° ; 1,5—2 часа — при 60° и 1 час — при 70° [1]. С повышением температуры полимеризации τ уменьшается, по-видимому, вследствие увеличения скорости реакций обрыва цепи.

Значительная величина времени жизни макроцепей и отсутствие реакций истинного кинетического обрыва и передачи цепи позволяют предполагать, что число растущих макромолекул в процессе полимеризации должно оставаться постоянным.

Действительно, зависимость величины молекулярного веса полипропилена, определенного по величине характеристической вязкости, от выхода в процессе полимеризации при различных концентрациях $TiCl_3$ имеет линейный характер. Молекулярный вес полипропилена увеличивается с увеличением выхода полимера (рис. 1). Исключение составляет начальный участок прямой, соответствующий нестационарным условиям реакции полимеризации. Полученная зависимость M_w от выхода полимера может наблюдаться лишь в том случае, когда число растущих полимерных цепей остается постоянным во времени и возрастание выхода полимера обусловлено только увеличением длины первоначально образовавшихся макромолекул. В свою очередь, сохранение постоянного числа растущих макроцепей во времени может иметь место, если на каждом активном центре катализитической системы зарождается и продолжает расти только одна макромолекула. Таким образом, число растущих макромолекул, а следовательно, и число активных центров, можно определить по тангенсу угла наклона прямой на рис. 1 с учетом величины молекулярно-весового распределения (МВР)

$$c^* = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \cdot \operatorname{tg} \alpha, \quad (1)$$

где $\operatorname{tg} \alpha = Q / \bar{M}_w$; Q — выход полимера, г/моль $TiCl_3$, \bar{M}_w и \bar{M}_n — средневесовой и среднечисленный молекулярный вес полипропилена, c^* — концентрация активных центров (АЦ) (моль АЦ/моль $TiCl_3$). Величина МВР по-

липропилена, полученного при температуре полимеризации 30° и времени полимеризации 135 мин., равна 3,46.

Гель-хроматограмма полипропилена, полученного в указанных условиях, приведена на рис. 2. Подставляя значение tga и \bar{M}_w/\bar{M}_n в уравнение (1), определяем концентрацию активных центров $c^* = 9,18 \cdot 10^{-2}$ моль АЦ/моль TiCl_3 ($1,5 \cdot 10^{15}$ АЦ/ см^2).

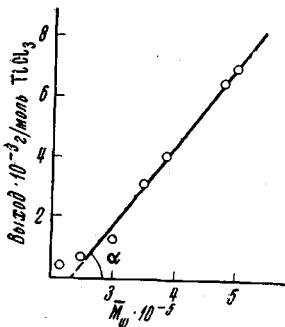


Рис. 1

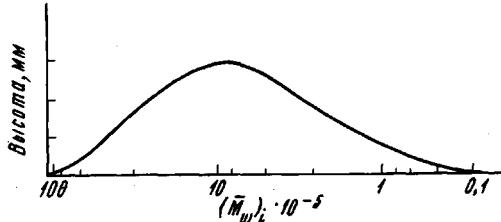


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость молекулярного веса полипропилена от выхода полимера. Концентрация $\text{TiCl}_3 = 3,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{TiCl}_3 = 3:1$; -30°

Рис. 2. Гель-хроматограмма полипропилена. Условия синтеза те же; время полимеризации 135 мин.

Полученное значение концентрации активных центров выше значения, полученного Кооном с сотр. [4] методом меченых атомов для катализитической системы $\text{TiCl}_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$. Приведенные экспериментальные данные по концентрации живых макроцепей позволяют определить константы скоростей блок-присоединения мономеров к макроцепям пропилена.

Методика эксперимента

Пропан-пропиленовую фракцию подвергали ректификации на лабораторной колонке с теоретическим числом тарелок 100, очищали от сернистых соединений на молекулярных ситах 13Х и осушали на молекулярных ситах 4А. Степень чистоты пропан-пропиленовой фракции определяли хроматографически. Содержание пропилена составляло 70%, содержание влаги, определенное кулонометрическим методом, — 4—5 м. д., содержание серусодержащих соединений (в пересчете на S) — менее 0,5 мг/м³.

TiCl_3 — алюмотермического восстановления фирмы «Stauffer Chemical Co», $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ — промышленного производства — дополнительно очищали перегонкой над NaCl . Отношение $\text{Al} : \text{Cl}$ составляло 1,31.

Полимеризацию проводили на лабораторной установке высокого давления [5] при 30° и непрерывной подпитке пропилена для сохранения постоянства его концентрации. Характеристическую вязкость полипропилена определяли при 135° в растворе декалина. Молекулярный вес рассчитывали по формуле [6]

$$[\eta] = 1,04 \cdot 10^{-4} [\bar{M}_w]^{0,8}$$

МВР полипропилена определяли методом гель-хроматографии на приборе GPC-200 фирмы «Walters Assoc.». В качестве растворителя использовали о-дихлорбензол. Температура определения составляла 135°, скорость подачи растворителя 5 мл/мин. Колонки $5 \cdot 10^6$ — $7 \cdot 10^5$ Å, $1,5 \cdot 10^5$ — $5 \cdot 10^4$ Å и $1,5 \cdot 10^4$ — $5 \cdot 10^3$ Å. Калибровочную кривую для определения МВР полипропилена в координатах $\lg \bar{M}_w$ — элюированный объем строили по узким фракциям полипропилена, расфракционированного на колонке. Концентрация полимера в растворе пробы составляла 0,25%.

Выходы

Определена концентрация активных центров при сополимеризации пропилена на каталитической системе $\text{TiCl}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ при 30°.

Московский нефтеперерабатывающий завод

Поступила в редакцию
5 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. И. Якобсон, В. В. Америк, В. Ф. Петрова, В. Ш. Штейнбак, Д. В. Иванюков, Пласт. массы, 1970, № 3, 11.
2. H. Hagemayer, N. Edwards, J. Polymer Sci., C4, 88, 1963.
3. G. Bieg, Makromolek. Chem., 70, 44, 1964.
4. C. Koch, J. Polymer Sci., 58, 681, 1962.
5. С. М. Межиковский, Ю. В. Киссин, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., A9, 1243, 1967.
6. P. Harris, J. Polymer Sci., 8, 353, 1952.

УДК 541.64 : 678.675.01

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИАМИДОИМИДОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРАНГИДРИДА ТРИМЕЛЛИТОВОГО АНГИДРИДА

Б. А. Жубанов, Л. Б. Рухина

В настоящее время проводятся широкие исследования полиимидов, модифицированных амидными связями. Полиамидоимиды получаются из мономеров, уже содержащих амидные и имидные группы [1], а также из соединений, обладающих двумя реакционноспособными группами, например ангидрокислоты [2] или хлорангидроангидрида [3].

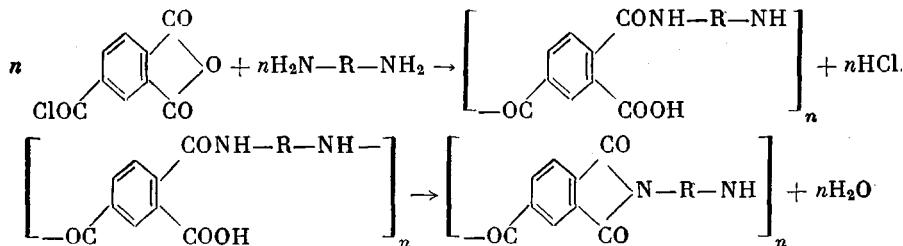
Настоящая работа посвящена исследованию реакции хлорангидрида trimellитового ангидрида (ХАТА) с различными ароматическими диаминами.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Тrimellитовый ангидрид очищали перекристаллизацией из *m*-ксилола, т. пл. 167°, эквивалент нейтрализации 96,5; 4,4-диаминодифениловый эфир (ДДФЭ), бензидин, *n*-фенилендиамин очищали возгонкой; т. пл. 191, 127, 141° соответственно; 4,4-диаминодифенилметан дважды перекристаллизовывали из воды, т. пл. 90°. Растворители (диметилацетамид, диметилформамид, *N*-метилпирролидон, диметилсульфоксид) сушили гидридом кальция и очищали пирогонкой. Температуры кипения их соответствовали литературным данным. Хлорангидрид trimellитового ангидрида получали по методике [4] из trimellитового ангидрида и хлористого тионила. Выход продукта 70%, т. пл. 68°, эквивалент нейтрализации 52,0.

Найдено, %: С 51,84; 54,57; Н 2,03; 1,98; Cl 16,82; 16,85. С₉H₈O₄Cl. Вычислено, %: С 51,7; Н 1,42; Cl 16,85.

Синтез полiamидокислоты и полiamидоимида. Двухстадийный метод синтеза полiamидоимида можно представить следующей схемой:



К раствору диамина в диметилацетамиде (ДМАА), перемешиваемому с помощью магнитной мешалки, при определенной температуре присыпали карбонат натрия, а затем небольшими порциями в течение 10–15 мин. добавляли твердый хлорангидрид trimellитового ангидрида. Раствор перемешивали в течение 4 час. Для определения удельной вязкости по ходу синтеза отбирали пробы и готовили 0,5%-ный раствор в диметилформамиде (ДМФА). Вязкий раствор полiamидокислоты отфильтровывали от осадка соли и остатка акцептора. Часть раствора использовали для получения пленки, которую отливали на стеклянную поверхность и сушили при комнатной температуре в течение 10 час., затем снимали и подвергали термической обработке. Из оставшегося раствора полимер осаждали