

**Оксимирирование поли- $\alpha$ -кетоэфира.** К кипящей смеси 50%-ного спиртово-диоксанового раствора ацетата натрия (0,062 моля) прибавляли раствор солянокислого гидроксиамина (0,062 моля) в этаноле и диоксановый раствор 4 г полимера; образующийся мутный раствор отфильтровывали, фильтрат концентрировали, и полимер высаживали в воду. Элементный состав: вычислено, %: С 54,30; Н 6,99; N 5,77; найдено, %: С 55,12; Н 7,50; N 5,63.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 фирмы Цейсс в виде таблеток из КВг или масел.

### Выходы

Поликонденсацией  $\alpha$ -кетоглутаровой кислоты и гексаметиленгликоля синтезирован и охарактеризован поли- $\alpha$ -кетоэфир, в основную цепь которого последующей реакцией полимераналогичного превращения (оксимирирования) введена  $\alpha$ -азометиленовая связь.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчева АН СССР

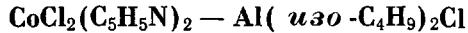
Поступила в редакцию  
17 III 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. V. B. Longenecker, E. E. Snell, Proc. Nat. Acad. Sci., **42**, 221, 1956.
2. R. G. Hiskey, R. C. Northrop, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 4798, 1961.
3. K. Harada, K. Matsumoto, Bull. Chem. Soc. Japan, **32**, 1794, 1967.
4. C. S. Marvel, C. L. Levesque, J. Amer. Chem. Soc., **60**, 280, 1938.
5. К. Наканиси, ИК-спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965.
6. С. Л. Давыдова, В. А. Барабанов, Н. В. Добровольская, Н. А. Платэ, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 475.
7. H. Holtschmidt, Makromolek. Chem., **13**, 141, 1954.
8. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепные полиэфиры, Изд-во АН СССР, 1958.

УДК 541.64:547(314 + 35)

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАЛЫХ ДОБАВОК ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА НА ПРОЦЕСС ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА-1,3 В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ



**C. С. Медведев, Л. А. Волков, Т. Н. Бабушкина**

Как известно [1], каталитическая система  $\text{CoCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$  не способна вызывать полимеризацию бутадиена с достаточной скоростью и с образованием 1,4-цис-полибутидана в отсутствие активирующих добавок.

Было установлено, что активаторами данной каталитической системы могут служить самые разнообразные соединения: вода, третичные спирты, перекиси, галогены, изо-хлорбутаны [2]. Наиболее эффективной активирующей добавкой является вода. Именно в присутствии воды удается проводить процесс полимеризации с большими скоростями и получать полибутидан с высоким содержанием 1,4-цис-звеньев и различным молекулярным весом [3, 4].

Отличительной особенностью воды является ее своеобразное влияние на кинетику полимеризации. Как было установлено многими авторами, зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации воды имеет ярко выраженный экстремальный характер [2—4].

Исследование роли воды в процессе полимеризации бутадиена в присутствии данной каталитической системы [5, 6] показало, что роль воды, как активатора, заключается в образовании комплекса с алюминийорганическим компонентом. Этот комплекс наряду с имеющимся в системе свободным  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$  принимает участие в реакции с  $\text{CoCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ , приводящей к образованию активных центров полимеризации.

Кинетическим методом было установлено [6], что в присутствии воды из компонентов катализатора образуются три типа комплексов, имеющих равновесную природу и отличающихся по катализитической активности. Наиболее высокой активностью и стереорегулирующей способностью в процессе образования 1,4-цис-полибутадиена обладает несимметричный катализитический комплекс хлористого кобальта с одной молекулой аквакомплекса и одной молекулой  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ . Было показано, что падение скорости процесса после достижения максимальной скорости связано с образованием неактивного симметричного комплекса хлористого кобальта с двумя молекулами аквакомплекса [6].

Что касается способности воды активировать катализитическую систему, то, как уже говорилось, кроме воды существуют другие соединения, способные активировать данную катализитическую систему. В этом смысле действие воды не является специфическим. Специфическое действие воды может проявляться в своеобразном влиянии ее на кинетику полимеризации (существование экстремальной зависимости начальной скорости полимеризации от исходной концентрации воды, неустойчивость активных центров при малых концентрациях воды, возрастание молекулярных весов полимеров при увеличении концентрации воды).

Поэтому представляло интерес исследовать влияние хлористого водорода на процесс полимеризации, так как, вероятно,  $\text{HCl}$  способен при реакции с  $\text{AlR}_2\text{Cl}$  образовывать комплексное соединение.

### Методика эксперимента

Полимеризацию осуществляли в дилатометрах, в бензоле при  $21 \pm 0,1^\circ$ . Все операции по осушке и дозировке растворителя, мономера и компонентов катализатора, заполнение дилатометров проводили в цельнокаянной стеклянной аппаратуре при  $10^{-5}$  мм.

Хлористый водород применяли в виде раствора в бензоле. Газообразный хлористый водород получали при испарении концентрированной соляной кислоты в вакууме. Для удаления следов воды газообразный хлористый водород пропускали через ампулы с сухим  $\text{CaCl}_2$  и далее через ловушки с развитой поверхностью, помещенные в охлаждающую смесь ( $-78^\circ$ ).

### Результаты и их обсуждение

В таблице приведены данные по влиянию добавок хлористого водорода на процесс полимеризации бутадиена в присутствии катализитической системы  $\text{CoCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ . Из этих данных видно, что увеличение концентрации  $\text{HCl}$  приводит к возрастанию скорости процесса полимеризации до определенного предела, т. е. в этом случае, так же как

**Влияние добавок хлористого водорода на начальную скорость полимеризации  $v_0$ , молекулярный вес и микроструктуру полибутадиена  
( $[\text{Co}]_0 = 0,020$ ;  $[\text{Al}]_0 = 8,0$  ммол/л;  $[\text{C}_4\text{H}_6]_0 = 1,56$  моль/л)**

$[\text{HCl}]_0$ , ммоль/л	$v_0$ , %/мин.	Молекулярный вес	Содержание звеньев, %		
			1,4-цис	1,4-транс	1,2
0,20	1,50	—	—	—	—
0,30	2,15	63 000	94,6	0,3	5,10
0,40	2,80	89 100	—	—	—
0,50	2,34	107 100	—	—	—
0,65	2,20	85 100	94,1	2,5	3,4

в случае с водой, наблюдается существование экстремальной зависимости начальной скорости полимеризации от исходной концентрации хлористого водорода.

Подобная аналогия между действием воды и хлористого водорода приводит к выводу, что хлористый водород также, по-видимому, образует комплекс с  $\text{AlR}_2\text{Cl}$ . Предположение Джипшина [2] о том, что хлористый водород может находиться в полимеризационной системе в виде  $\text{AlRCl}_2$ , и тем самым за счет образования этого соединения активировать катализитическую систему, маловероятно. Действительно, если, согласно Джипшину, хлористый водород находится в виде  $\text{AlRCl}_2$ , то влияние его на кинетику полимеризации должно было бы соответствовать влиянию добавок  $\text{AlRCl}_2$ .

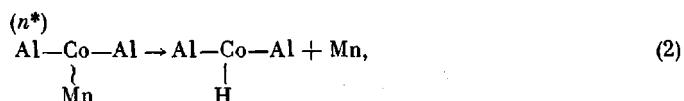
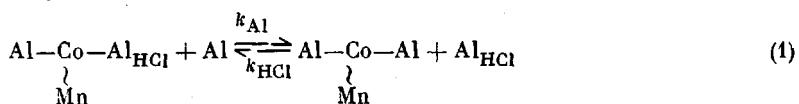
Однако, как показано в работе [7], добавление алкилалюминийхлорида в столь малых количествах не приводит к образованию активной катализитической системы.

При концентрации  $\text{AlRCl}_2 = 0,5 \text{ моль/л}$  процесс полимеризации прекращается при 4% конверсии. Кроме того, максимум скорости при изменении концентрации  $\text{AlRCl}_2$  наступает при отношении  $\text{AlR}_2\text{Cl} / \text{AlRCl}_2 = 1$ , тогда как в случае добавок  $\text{HCl}$  максимум скорости соответствует отношению  $\text{AlR}_2\text{Cl} / \text{HCl} = 20$ .

Поэтому более вероятным является предположение о существовании комплекса  $\text{AlR}_2\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ . Этот комплекс, очевидно, также способен образовываться с компонентами катализатора несимметричный комплекс, являющийся активным катализитическим центром ( $\text{AlR}_2\text{Cl} - \text{CoCl}_2 - \text{AlR}_2\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ ), и симметричный комплекс, не проявляющий каталитической активности ( $\text{AlR}_2\text{Cl} \cdot \text{HCl} - \text{CoCl}_2 - \text{AlR}_2\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ ), образование которого при больших концентрациях  $\text{HCl}$  приводит к падению скорости полимеризации.

При малых концентрациях  $\text{HCl}$  процесс полимеризации затухает при небольших конверсиях. Возможно, что в этом случае, так же как и в присутствии воды [8], стабильность активных центров определяется существованием равновесия между алюминийорганическими соединениями, входящими в состав активного центра и находящимися в системе.

Увеличение концентрации хлористого водорода приводит к смещению равновесия (1) влево, что способствует стабилизации активных центров и препятствует отрыву полимерных цепей



где  $\text{Al}$  соответствует  $\text{AlR}_2\text{Cl}$ ;  $\text{Al}_{\text{HCl}}$  — комплексу  $\text{AlR}_2\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ ;  $n^*$  — активному центру полимеризации;  $\text{Mn}$  — полимерной цепи;  $k_{\text{Al}}$  и  $k_{\text{HCl}}$  — константы скоростей.

Приведенная схема способна объяснить возрастание молекулярных весов образующихся полимеров при увеличении концентрации  $\text{HCl}$ .

Таким образом, полная аналогия влияния воды и хлористого водорода на процесс полимеризации бутадиена в присутствии системы  $\text{CoCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$  указывает на то, что действие воды не является специфическим ни в смысле активации катализитической системы, ни в смысле влияния ее на кинетику процесса полимеризации. Очевидно, что кроме  $\text{HCl}$  существуют и другие добавки, оказывающие такой же эффект на протекание полимеризации.

### Выводы

- Хлористый водород является активирующей добавкой для катализитической системы  $\text{CoCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 - \text{AlR}_2\text{Cl}$ .
- Зависимость скорости полимеризации от концентрации хлористого водорода носит экстремальный характер; молекулярные веса полимеров симбатно возрастают с увеличением концентрации хлористого водорода.
- Аналогия по влиянию на процесс полимеризации между водой и хлористым водородом указывает на отсутствие специфического влияния воды на процесс полимеризации бутадиена-1,3 в присутствии катализитической системы  $\text{CoCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ .

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

Поступила в редакцию  
18 III 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. Ю. Кирчевская, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 158, 1116, 1964; M. Jirpin, Industr. and Engng Chem. Product. Research and Development, 1, 32, 1963; В. Н. Згонник, Б. А. Долгоплоск, Н. И. Николаев, В. А. Кроначев, Высокомолек. соед., 7, 308, 1965.
2. M. Jirpin, Industr. and Engng Chem. Product. Research and Development, 4, 160, 1965.
3. Л. А. Волков, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 184, 125, 1969.
4. B. Vegoovič, J. Zachoval, Sb. Vysoké školy chemico-technologicke. Prace, C12, 5, 1967.
5. Л. А. Волков, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 186, 362, 1969.
6. Л. А. Волков, Диссертация, 1970.
7. Г. В. Тимофеева, Н. А. Кокорина, С. О. Медведев, Высокомолек. соед., А11, 596, 1969.
8. Л. А. Волков, Е. Ф. Дудко, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 185, 1075, 1969.

УДК 541.64:54-142

## ВЯЗКОУПРУГОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИДИМЕТАКРИЛАТОЛИГОТЕТРАМЕТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ

*А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Ю. М. Сивергин,  
М. Д. Федотова*

Исследование переходов в полимерах, связанных с движениями отдельных групп и участков макромолекул, позволяет установить связь релаксационных явлений со строением макроцепей. Имеется значительное число работ, посвященных изучению релаксационных явлений в линейных [1, 2] и сетчатых [3] полимерах. Однако ранее исследованные сетчатые полимеры представляют собой статистические сетки с различной частотой сшивания.

Представляло интерес изучение множественных переходов в сетчатых полимерах на основе тетрафункциональных олигомеров. Объектами настоящего исследования служили пространственно-сетчатые полимеры регулярного строения, полученные инициированной полимеризацией диметакрилатолиготетраметиленгликоля различного молекулярного веса [4]. Особенность этих полимеров состоит в том, что по своей структуре они являются системами, в которых олигомерные блоки олиготетраметиленоксидной природы связаны по концам полиметакрилатной цепью и представляют собой сшитые привитые сополимеры с поперечными цепями у каждого метакрилатного звена. Размер межузловых цепей таких полимеров определяется молекулярным весом исходного олигомера. Высокая упорядоченность исходных олигомеров в расплаве, а следовательно, и повышенная локальная концентрация концевых метакрилатных групп приводят к тому, что при формировании сетчатого полимера существенной перестройки структуры не происходит, и в полимерах фиксируется порядок, существовавший в расплаве. В случае полимеров, полученных отверждением низкомолекулярных олигомеров, величина межузловых цепей недостаточна для формирования кристаллитов. При использовании олигомеров значительного молекулярного веса наличие поперечных полиметакрилатных цепей, хотя и затрудняет кристаллизацию связанных с ними олиготетраметиленоксидных блоков, тем не менее образующиеся сетчатые полимеры способны к образованию кристаллических структур.

Строение полидиметакрилат(олиготетраметиленгликолей) схематически представлено на рис. 1.