

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ОКИСИ ЭТИЛЕНА И ЭПИХЛОРГИДРИНА

Т. Н. Куренъгина, Л. В. Алферова, В. А. Кротачев

Одним из перспективных путей получения водорастворимых полимеров является синтез сополимеров окиси этилена (ОЭ) и эпихлоргидрина (ЭХГ) с последующей заменой хлора в хлорметильной группе, однако при этом часто наблюдаются сравнительно низкие выходы сополимеров. В ряде случаев существенного изменения характера сополимеризации можно добиться при использовании каталитических систем на основе металлоорганических соединений с добавками электронодонорных соединений.

Нами исследовано влияние каталитических количеств диметилового и диметилового эфиров, анизола, диэтиланилина, диметилсульфоксида (ДМСО), тетрагидрофурана (ТГФ) и хинолина на эффективность действия системы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$ при сополимеризации ОЭ с ЭХГ.

Найдено, что при этом, как правило, существенно увеличивается активность системы (выходы повышаются до 80%). Различия в электронодонорных, а в некоторых случаях и стерических характеристиках использованных добавок приводят к заметным изменениям свойств модифицированных каталитических систем (табл. 1).

Таблица 1

**Влияние электронодонорных добавок на эффективность каталитической системы
 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$ (2 : 1)**

Добавка	Выход со- полимера, %	$[\eta]$, д.л./г	Добавка	Выход со- полимера, %	$[\eta]$, д.л./г
—	48	1,00	Анизол	35	1,50
Диметиловый эфир	60 *	1,08	Диэтиланилин	50	1,25
Диметиловый эфир	56	1,04	ДМСО	43	0,24
ТГФ	40	0,80	Хинолин	2–3	—

* Время сополимеризации 4 часа.
Примечание. Концентрации, моль/л: $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ — 0,1, мономеров — 3 (мольное соотношение ОЭ : ЭХГ = 3 : 1), H_2O — 0,05, добавок — 0,2; 40°, 7 час., растворитель — хлорбензол.

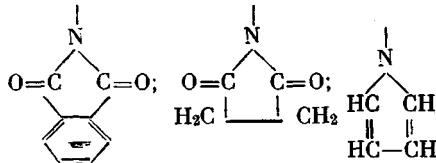
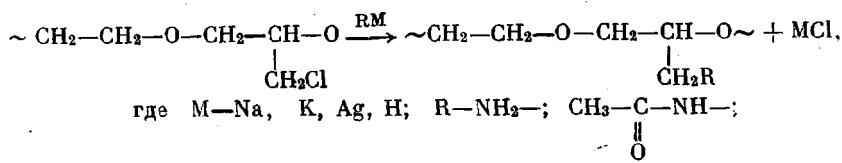
Наиболее эффективными оказываются системы с диметиловым и диэтиловым эфирами, ТГФ, диэтиланилином и анизолом. Несколько особое положение в ряду исследованных добавок занимает ДМСО. Процесс сополимеризации в его присутствии характеризуется наличием значительного индукционного периода (до 30 мин.) и иным характером кинетической кривой. Сополимер содержит больше звеньев ЭХГ, а его характеристическая вязкость ниже. Хинолин действует как ингибитор; вероятно, образуя прочный комплекс с катализатором, он блокирует активные центры.

Как показано в [2], соотношение $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{H}_2\text{O} : \text{добавка} = 1 : 0,5 : 2$ является наиболее эффективным.

Большая активность диметилового эфира по сравнению с этиловым свидетельствует о том, что кроме их электронодонорной силы играет роль и стерический фактор.

Сополимеры ОЭ — ЭХГ различного состава были использованы для проведения реакций в цепях, с целью получения полимерных производных со специфическими функциональными группами. В качестве реагентов использовали фталимид и сукцинимид калия, ацетамид и амид натрия, се-

серебряную соль имидазола



Как видно из табл. 2, с наибольшей полнотой (90–100%) в принятых пами условиях замещение хлора достигается в случае реакции с амидом и ацетамидом натрия и с серебряной солью имидазола.

Таблица 2
Реакции сополимера ОЭ — ЭХГ
(Растворитель — сухой бензол, 80°, 20 час.)

Реагент	Исходный сополимер		Продукт реакции	
	ЭХГ, мол. доли	[η] *, дл/г	замещено Cl, %	[η] *, дл/г
Сукцинимид калия	7,7	1,39	18	1,35
Фталимид калия	5,0	3,20	56	3,10
Ацетамид натрия	8,0	1,64	90	1,60
Амид натрия	6,0	2,20	99	2,10
Серебряная соль имидазола	7,0	1,70	97	0,80
Серебряная соль метилимидазола	7,0	1,70	30	0,80
Серебряная соль гистамина	7,0	1,70	23	0,86
Серебряная соль бензимидазола	7,0	1,70	17	0,90

* 1%-ный раствор в бензоле при 25°.

Таблица 3

Влияние растворителя на вязкость и степень замещения хлора в сополимере ОЭ — ЭХГ
(Мольная доля ЭХГ в сополимере 11; [η]_{ссх} = 0,89 дл/г;
20 час; замещение при кипении растворителя)

Реагент	Растворитель	Замещено Cl, %	[η], дл/г
Сукцинимид калия	Сухой бензол	17,3	0,75
	ДМФА	26,6	0,31
Фталимид калия	Сухой бензол	35,2	0,76
	ДМФА	44,2	0,38

При взаимодействии группы —CH₂Cl сополимера с фталимидом и сукцинимидом калия реакция в нейтральном растворителе проходит лишь на 17–50%, причем большая степень замещения наблюдается в случае применения фталимида калия. Это связано, вероятно, с различием в степени диссоциации связи метал — азот (рK_к сукцинимида — 10,52; рK_к фталимида — 8,30).

При замене нейтрального растворителя полярным степень замещения хлора увеличивается незначительно (табл. 3), но при этом заметно уменьшается вязкость сополимера, что указывает на деструкцию цепи.

Контрольные опыты показали, что длительное нагревание растворов сополимеров ОЭ — ЭХГ или полиэтиленоксида (ПЭО) не приводит к деструкции.

Однако при совместном присутствии реагента и полярного растворителя деструкция ПЭО происходит в той же степени, что и сополимеров ОЭ — ЭХГ (табл. 4).

Таблица 4

Изменение $[\eta]$ полиэтиленоксида
($[\eta]_{\text{исх}} = 7,65 \text{ д.н./г.}$; реакция в токе сухого аргона, 80° , 10 час.)

Реагент	Растворитель	$[\eta]$ полученного ПЭО *, д.н./г
Фталимид калия	Сухой бензол	7,40
	ДМФА	1,60
Сукцинимид калия	Сухой бензол	7,29
	ДМФА	1,68
Амид натрия	Сухой бензол	7,51
	ДМФА	2,00
Серебряная соль имидазола	Сухой бензол	3,80

* 1%-ный раствор в бензоле при 25° .

Таблица 5

Изменение $[\eta]$ ПЭО в присутствии имидазолсодержащих сополимеров

(Нагревание в бензоле при 80° , 12 час; количество сополимера 10 вес.%;
 $[\eta]_{\text{исх}} = 7,6 \text{ д.н./г.}$)

Характеристика сополимера-реагента				$[\eta]$ ПЭО после реакции, д.н./г
ОЭ	ЭХГ	$[\eta]$, д.н./г	Имидазольные звенья, мол. %	
мол. %				
94,5	4,0	2,20	Метилимидазол (1,50)	3,2
92,0	6,64	1,80	Бензимидазол (1,36)	2,85
93,0	6,1	1,80	Гистамин (0,91)	3,60
93,0	0,2	2,08	Имидазол (7,84)	2,00

Обращает на себя внимание тот факт, что серебряная соль имидазола вызывает деструкцию ПЭО даже в среде сухого бензола. Известно, что имидазолсодержащие полимеры являются активными катализаторами гидролиза сложных эфиров. Поэтому представлялось интересным исследовать деструктирующее действие сополимеров ОЭ — ЭХГ, содержащих имидазольные циклы с различными заместителями, в отношении простой эфирной связи ПЭО (табл. 5).

Данные, представленные в табл. 5, показывают, что при нагревании ПЭО в неполярном растворителе в присутствии полимеров, содержащих имидазольный цикл, происходит уменьшение характеристической вязкости ПЭО. Специальными опытами, проведенными в отсутствие имидазолсодержащих сополимеров, было установлено, что характеристическая вязкость ПЭО в выбранных условиях не изменяется.

На основании этого можно полагать, что деструкция ПЭО вызвана имидазольными группами, входящими в состав исследованных нами сополимеров.

Экспериментальная часть

Мономеры и растворитель очищали и сушили по известным методикам [3].

Приготовление катализической системы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{H}_2\text{O}$ – до-
и ор. В тщательно высушеннную под вакуумом при $300-350^\circ$ ампулу в токе сухого
аргона вводили рассчитанное количество $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и добавки. Через 1,5–2 часа туда
вводили 3 мл хлорбензола, а затем воду (микропипеткой). В случае добавки ТГФ,
воду вводили вместе с ним. Об окончании образования катализического комплекса
судили по прекращению выделения газа.

Процесс сополимеризации вели в бензole при $40-50^\circ$. Сополимеры
осаждали петролейным эфиром и переосаждали из бензола.

Реакции в цепях сополимеров ОЭ – ЭХГ осуществляли по методике
[1]. Реагенты брали в трехкратном избытке по отношению к хлору в сополимере
ОЭ – ЭХГ. Степень замещения хлора в сополимере оценивали по содержанию азота
и остаточного хлора в полученных продуктах.

Деструкцию ПЭО имидазолсодержащими полимерами проводили в сухом
бензole при 80° в токе сухого аргона. Продукт реакции осаждали петролейным эфи-
ром и сушили до постоянного веса. $[\eta]$ определяли в бензole при 25° . Концентрация
исходного раствора сополимера $\sim 1 \text{ г}/100 \text{ мл}$ растворителя.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
15 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Н. Куренъгина, Л. В. Алферова, В. А. Кропачев, Высокомолек. соед.,
A11, 1985, 1969.
2. Л. В. Алферова, Высокомолек. соед., **B14**, 895, 1972.
3. Т. Н. Куренъгина, Л. В. Алферова, В. А. Кропачев, Высокомолек. соед.,
8, 293, 1966.

УДК 547.458.81:541.24:539.218

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА НА ПЛОТНОСТЬ И ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*С. Н. Колесов, Н. П. Балабан, И. А. Кильдеев,
Н. С. Колесов*

Молекулярный вес является одной из важнейших характеристик ацетатов целлюлозы, и его величина оказывает существенное влияние на механическую прочность, растворимость и другие физико-химические свойства полимера [1]. Так как ацетаты целлюлозы широко используются в изоляционной технике и при этом степень полимеризации их может меняться у отдельных партий, представляет интерес изучить зависимость электрической прочности этого полимера от молекулярного веса. Для полимеромологических рядов винилацетата и стирола установлено [2, 3], что с увеличением степени полимеризации электрическая прочность возрастает. Однако в отличие от поливинилацетата и полистирола ацетаты целлюлозы являются жесткоцепными полимерами [1], поэтому с увеличением длины цепей плотность упаковки структурных элементов может быть иной, чем у гибкоцепных полимеров, иной может быть и зависимость электрической прочности от молекулярного веса. Для выяснения этого вопроса было проведено настоящее исследование.

Были изучены полимеромологи ацетатов целлюлозы с молекулярным весом $(20-160) \cdot 10^3$, полученные дробным фракционированием двух исходных образцов с молекулярным весом $70 \cdot 10^3$ и $142 \cdot 10^3$ и содержащих 55,1 и 54,9% связанный уксусной кислоты соответственно. Фракционирование проводили осаждением полимера водой из ацетоновых растворов [4]. Молекулярные веса определяли вискозиметрически в ацетоновых растворах при 25° : значения K и a в уравнении Марка – Куна – Хаувинка брали равными $1,49 \cdot 10^{-4}$ и 0,82 соответственно [5]. Содержание связанный уксусной кислоты у исследованных полимеромологов изменялось в пределах ошибки