

**ИЗУЧЕНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОКИСИ ПРОПИЛЕНА  
С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ МОНООКИСЯМИ  
В ИОННО-КООРДИНАЦИОННОМ ПРОЦЕССЕ**

**Ю. А. Горин, С. Г. Соколова, Г. С. Солодовникова,  
А. К. Пантелеева**

Сополимеризация окиси пропилена (ОП) с непредельнымиmonoокисями используется для синтеза пропиленоксидного каучука, вулканизуемого серой [1–3].

Известны [4, 5] константы сополимеризации ОП ( $M_1$ ) — АГЭ (аллилглицидиловый эфир)  $r_1=r_2=1$  (на катализаторе дигидрилцинк — вода) и ОП — МОБ (моноокись бутадиена)  $r_1=2,0$ ;  $r_2=0,5$  (на катализаторе диэтилцинк — вода). Между тем в последнее время большое распространение получили каталитические системы на основе алкилов алюминия [6].

Представлялось важным определить и сравнить значения констант сополимеризации ОП с некоторыми непредельными monoокисями — МОБ, моноокись диаллила (МОД) и АГЭ для каталитической системы на основе триэтилалюминия (ТЭА). Представлялось также интересным рассмотреть влияние полярного и стерического факторов на реакционную способность мономеров при их сополимеризации, а также в реакции гомополимеризации.

Техническую ОП обрабатывали едким кали, сушили прокаленным сульфатом натрия, гидридом кальция и перегоняли в токе аргона в тренированный сосуд Шленка, т. кип.  $35^\circ$ ,  $d_4^{20}$  0,859,  $n_D^{20}$  1,3667; МОБ, МОД, АГЭ сушили и разгоняли как ОП. МОБ: т. кип.  $67^\circ$ ,  $d_4^{20}$  0,878;  $n_D^{20}$  1,4188; МОД: т. кип.  $119,5\text{--}120^\circ$ ,  $d_4^{20}$  0,868,  $n_D^{20}$  1,4262; АГЭ: т. кип.  $154^\circ$ ,  $d_4^{20}$  0,969,  $n_D^{20}$  1,4352; циклогексан марки ч. очищали серной кислотой, раствором щелочи, сушили прокаленной окисью алюминия и пеолитом, разогревали, как ОП; т. кип.  $81^\circ$ ,  $d_4^{20}$  0,7791. Мономеры и растворитель были хроматографически чистыми.

Полимеризацию осуществляли в растворе циклогексана с применением каталитической системы состава ТЭА : диэтиловый эфир : вода : ацетилацетон = 1 : 2,5 : 0,5 : 0,5 (мол.) \*. При изготовлении катализатора были использованы данные [6]. Сополимеризацию проводили при  $35^\circ$  в ампулах, тренированных при  $200^\circ$ . Все операции осуществляли в атмосфере сухого аргона. Полимеризацию прерывали до  $\sim 10\%$  конверсии. Катализатор dezактивировали водно-метанольной смесью, продукты разложения катализатора отделяли центрифугированием, растворитель и незаполимеризовавшиеся мономеры удаляли в вакууме, полимер сушили до постоянного веса. Состав сополимера устанавливали по содержанию непредельных звеньев bromированием [7] \*\*.

Гомополимеризацию окисей проводили при  $35^\circ$  в дилатометрах, объем градуированной трубки 2,0 мл с ценой деления 0,02 мл. Для опытов использовали растворы мономеров в циклогексане с концентрацией 0,014 моль/л. О скорости полимеризации судили по уменьшению объема смеси. Основность определяли ИК-спектроскопически по смещению частоты соответствующей водородной связи, образуемой окисями с дейтерометанолом ( $\Delta\nu, \text{см}^{-1}$ ), по методике [8]. Полученные в работе значения основностей для ОП и АГЭ соответствовали данным [8].

На рис. 1 приведены кривые составов сополимер — исходная мономерная смесь. Полученные сополимеры во всех случаях обогащены ОП; ОП является более активным мономером, чем МОБ, МОД и АГЭ.

По уравнению Файнемана и Росса [9] были рассчитаны константы сополимеризации (таблица).

Сравнение полученных результатов указывает, что наиболее равномерное распределение непредельных звеньев в сополимере должно быть при

\* Состав и условия получения каталитического комплекса были уточнены в нашей лаборатории Г. И. Галкиной.

\*\* Предварительно была проверена применимость указанной методики к анализу полученных сополимеров.

сополимеризации ОП с АГЭ. В сополимерах ОП с МОБ и в особенности ОП с МОД распределение непредельных звеньев будет менее равномерным.

Данные настоящей работы показывают, что катализатор на основе ТЭА создает большие различия в активности мономеров, чем катализитические системы, имеющие менее сложную структуру [4, 5]. Изменение

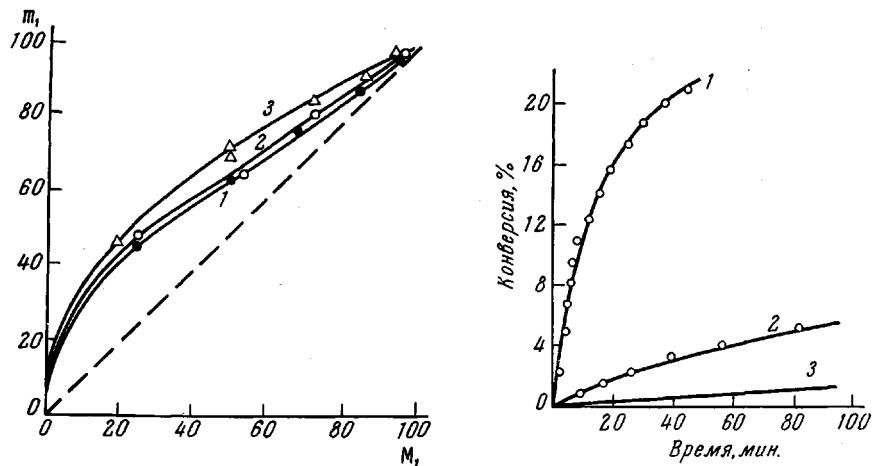


Рис. 1. Изменение состава сополимеров в зависимости от состава смеси мономеров при сополимеризации ОП ( $M_1$ ) с АГЭ (1), МОБ (2) и МОД (3)

Рис. 2. Зависимость глубины превращения от времени гомополимеризации ОП (1), МОБ (2) и АГЭ (3) в циклогексане. Концентрация мономеров 0,014 моль/л, 35°; количество катализатора 1,0 мол. % в пересчете на ТЭА

величины  $1/r_1$ , характеризующей активность непредельных мономеров по отношению к ОП, дает возможность расположить их в ряд: ОП>МОБ>>МОД>АГЭ (I).

Рассмотрим влияние полярного (основности) и стерического факторов на относительную реакционную способность изучаемых мономеров.

#### Константы сополимеризации ОП ( $M_1$ ) с МОБ, МОД и АГЭ ( $M_2$ ) и относительная реакционная способность окисей ( $1/r_1$ )

$M_2$	$r_1$	$r_2$	$1/r_1$
МОБ	$1,06 \pm 0,2$	$0,12 \pm 0,01$	0,94
МОД	$1,93 \pm 0,18$	$0,08 \pm 0,01$	0,52
АГЭ	$2,16 \pm 0,28$	$1,20 \pm 0,15$	0,46

Пономаренко с сотр. [5] показали, что относительная активность ряда окисей в процессе ионно-координационной полимеризации зависит от полярного и стерического влияния заместителей. Определенные нами основности окисей (по значению  $\Delta v$ ) были сопоставлены с их относительной реакционной способностью.

Окиси $\Delta v, \text{ см}^{-1}$	ОП $74 \pm 3$	МОБ $59 \pm 3$	МОД $74 \pm 3$	АГЭ $75 \pm 3$
--------------------------------------	------------------	-------------------	-------------------	-------------------

По величине основности окиси располагаются в ряд: ОП=МОД=АГЭ>>МОБ (II). Относительная активность указанных окисей, как было указано выше, в целом меняется в другой последовательности. Проявление связи основности с активностью заметно только при сопоставлении моно-

меров ОП и МОБ: активность ОП больше, чем МОБ, и ее основность также больше по сравнению с МОБ.

Рассмотрим, как проявляется влияние стерического эффекта. По величине заместителя окиси располагаются в порядке ОП < МОБ < МОД < АГЭ (III), противоположном ряду I активностей этих окисей: активность мономеров тем больше, чем меньше размер заместителя.

Сложная структура использованного нами катализитического комплекса [10] создает пространственные затруднения для координации мономера на атоме металла, которые усиливаются по мере увеличения размера заместителя в молекуле мономера, вследствие чего при одинаковой основности (ряд II) пространственный фактор (ряд III) оказывает решающее влияние на уменьшение относительной реакционной способности мономеров (ряд I).

Были изучены скорости гомополимеризации мономеров (ОП, МОБ, АГЭ, рис. 2). Окиси по скорости гомополимеризации располагаются в тот же ряд, что и по относительной реакционной способности при сополимеризации; наибольшая скорость характерна для ОП, наименьшая — АГЭ, скорости гомополимеризации мономеров уменьшаются по мере возрастания размера заместителя.

Выражаем глубокую признательность М. И. Фарберову, А. В. Бондаренко за предоставление моноокиси бутадиена и Н. И. Поповой за предоставление моноокиси диаллила.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
4 II 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. E. Gruber, D. Meyer, D. Swart, K. Weinstock, Industr. and Engng Chem. Product Res. and Development, 3, 194, 1964.
2. Ю. А. Горин, Г. И. Галкина, А. Н. Макашина, В. Н. Рейх, О. П. Галанов, Е. А. Сидорович, Каучук и резина, 1968, № 8, 2.
3. Polymer Age, 1973, v. 4, p. 89.
4. F. E. Bailey, H. G. France, J. Polymer Sci., 45, 243, 1960.
5. В. А. Пономаренко, А. М. Хомутов, С. И. Ильченко, А. В. Игнатенко, Н. М. Хомутова, Высокомолек. соед., A13, 1551, 1971.
6. E. I. Vandenberg, Пат. США 3135705, 1964.
7. S. G. Gallo, N. K. Wiese, Y. F. Nelson, Industr. and Engng Chem., 40, 1277, 1948.
8. Г. Н. Горшкова, З. В. Баринова, В. Т. Александри, В. А. Пономаренко, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 312.
9. M. F. Fineman, S. D. Ress, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
10. E. I. Vandenberg, J. Polymer Sci., 7, A-1, 525, 1969.

---

УДК 541(64+24):542.954

#### МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИ-(*m*-ФЕНИЛЕН)ИЗОФТАЛАМИДА, ПОЛУЧЕННОГО НЕОБРАТИМОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ В РАСТВОРЕ

*И. К. Некрасов, Б. И. Жиздюк, Р. Н. Лукъянова*

За последние годы большое распространение получил метод необратимой (низкотемпературной) поликонденсации [1–3]. Этим способом получают, например, основные типы новых термостойких полимеров.

Настоящая работа посвящена анализу МВР поли-(*m*-фенилен)изофталамида (ПФИА), полученного низкотемпературной поликонденсацией в растворе в ДМАА [3]. Исследовано влияние стехиометрического соот-