

Сравнение данных табл. 1 и 2 показывает, что для исходного образца ОЭО  $\bar{P}_n$  составляет  $\sim 10$ , по результатам определения по концевым СООН-группам — 8,05. Для высокомолекулярного полигликолида, полученного в присутствии трехфтористой сурьмы по механизму живых цепей [4], в соответствии с предлагаемым методом возможна лишь приближенная оценка ( $\bar{P}_n \approx 3000$ ) \*.

Применимость метода при обычной точности определения СГ<sub>вес</sub> и СГ<sub>мол</sub> ограничивается, по-видимому, полимерами с  $\bar{P}_n \leq 100$ . Предлагаемый метод особенно эффективен для тех полимеров, определение ММ которых обычными методами вследствие малой растворимости затруднительно.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
5 VIII 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A10, 1475, 1968.
2. А. А. Берлин, С. А. Вольфсон, Кинетический метод в синтезе полимеров, «Химия», 1973.
3. Э. Ф. Бейнарович, А. Ф. Алкснис и др., Авт. свид. 403701; Бюлл. изобретений, 1973, № 43.
4. Г. С. Санина, А. К. Хомяков, М. В. Фомина, В. С. Лившиц, В. А. Савин, Е. Б. Людвиг, Докл. АН СССР, 221, 4, 892, 1975.
5. Таблицы констант скорости и равновесия гетероритических органических реакций, под ред. В. А. Пальма, т. 1 (2), «Наука», 1975, стр. 88.
6. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, А. А. Федоров, Высокомолек. соед., 6, 1335, 1964.

УДК 541.64:539.2:547(256.2+28)

#### ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИПРОПИЛЕНОКСИДОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ $\text{AlR}_3$ — ЭФИР — ВОДА — АЦЕТИЛАЦЕТОН

Э. И. Родина, С. Е. Курлянд, Н. А. Силина,  
Ю. А. Горин, А. И. Марей

Высокомолекулярные полимеры на основе окси пропилена (ОП), синтезированные в присутствии каталитических систем алюминийалкил — эфир — вода — ацетилацетон представляют значительный интерес, так как на их основе можно получать резины с ценным комплексом свойств [1, 2]. Однако в литературе имеется сравнительно мало данных о структуре полипропиленоксидов (ПОП), полученных в присутствии вышеуказанных катализаторов [3].

В данной работе проведено изучение зависимости структуры ПОП от состава каталитического комплекса и условий полимеризации.

ОП последовательно сушили КОН и цеолитами NaA, перегоняли в токе аргона; т. кип. 34,5—35°,  $d_4^4$  0,8694. Аллилглицидиловый эфир (АГЭ) сушили цеолитами NaA, перегоняли в токе аргона; т. кип. 154°. Алюминийорганические соединения: триэтилалюминий (ТЭА) и триизобутилалюминий (ТИБА) в растворе толуола, анализировали иодометрически [4]. Диэтиловый эфир (ЭФ) очищали сульфатом закисного железа, отмывали водой, сушили цеолитами, кипятили и перегоняли над металлическим натрием. Ацетилацетон (АА) последовательно сушили сульфатом натрия и цеолитом NaA, перегоняли в токе аргона; т. кип. 135,5—137°. Растворители (цикло-

\* Степень полимеризации, определенная в предположении, что на каждую молекулу  $\text{SbF}_3$  при полимеризации образуется одна макромолекула полигликолида, была равна  $\sim 3000$ . К сожалению, нерастворимость высокомолекулярного полигликолида в известных органических растворителях не позволяет определить эффективность инициирования из значения среднечисленной ММ полимера.

гексан и толуол) обрабатывали серной кислотой, щелочью, водой, сушили последовательно цеолитами и металлическим натрием. Синтез катализатора проводили в четырехгорлой колбе с холодильником, мешалкой и двумя тубусами для загрузки компонентов.

В колбу при 0° в токе аргона при интенсивном перемешивании последовательно подавали алюминийалкилы и эфир, а затем воду и ацетилцетон. После перемешивания в течение 2 час., а в отдельных случаях и прогрева [5], каталитический комплекс переводили в сосуд Шленка. Полимеризацию проводили в растворе циклогексана при различных разбавлениях и температурах. Перед полимеризацией ампулы трижды промывали аргоном и тренировали. Все операции по загрузке компонентов проводили в токе аргона. Полимеризацию обрывали водным спиртом. Растворы полимеров отмывали от катализатора разбавленной HCl, затем водой до нейтральной реакции, заправляли антиоксидантом 22-46 и сушили под вакуумом. В отдельных случаях полимеры переносились из ТГФ в воду.

Кристалличность полимеров определяли рентгенографическим методом на дифрактометре УРС-50ИМ с использованием фильтрованного Ni-фольгой излучения  $\text{Cu}K\alpha$ . Расчет степени кристалличности проводили по методу Гарманса — Вейдингера [6] с построением номограммы. Деление дифракционной кривой для ПОП проведено следующим образом: прямая линия, соединяющая точки дифрактограммы, соответствующие углам дифракции  $2\theta = 7$  и  $30^\circ$ , аппроксимирует фон. Максимум аморфного гало находили при  $2\theta = 18^\circ 40'$ , а кристаллические рефлексы — от плоскостей отражения (200) и (110 + 201) соответственно при  $17$  и  $21^\circ$ . Интенсивности от других плоскостей отражения слишком слабы и в расчете не учитывались [7]. Нормировку дифракционных кривых, полученных для различных образцов, проводили, как в работе [8]. Результаты исследования степени кристалличности ПОП в зависимости от состава каталитического комплекса, условий полимеризации и введения АГЭ представлены в табл. 1, 2 и 3 соответственно.

Общепринятым является представление о координационном механизме полимеризации ОП на каталитических системах  $\text{AlR}_3$  — ЭФ— $\text{H}_2\text{O}$  — хелатирующий агент, при котором контроль за ростом цепи осуществляется каталитическими центрами [3, 9]. При таком механизме инициирования можно ожидать образования стереорегулярных полимеров. Проведенное исследование влияния состава каталитического комплекса и условий полимеризации на кристалличность полимера (последнюю мы рассматривали как функцию стереорегулярности) показало, что ПОП является на 80—85% атактическим аморфным полимером. Небольшие изменения в степени кристалличности, наблюдаемые в процессе полимеризации, можно объяснить, если исходить из представлений о двойственном характере активных центров каталитической системы: катионном и координационном. Вероятность существования активных центров различного вида подтверждается кинетическими данными: быстрая начальная стадия полимеризации до  $\sim 10\%$  и медленная последующая до 100% конверсии, а также чрезвычайно широким ММР полимеров ( $M_w/M_n = 10—15$ , по данным гель-хроматографии). Все компоненты каталитической системы, добавляемые к алюминийалкилам: ЭФ, вода, АА, уменьшая электронный дефицит алюминия, снижают долю катионных активных центров. Для полимеризации по катионному механизму характерно раскрытие ОП как со стороны первичного, так и со стороны вторичного углеродного атома, что приводит к образованию атактических полимеров. Кроме того, каждый из компонентов этой системы несет и другие функции. Так, эфир, который вводится в систему для образования эфиратов алюминийалкилов и создания мягких условий гидролиза, является одновременно агентом передачи цепи в процессе полимеризации и может влиять на стереорегулярность полимера. Суммарный эффект влияния эфира проявляется в некотором снижении степени кристалличности (опыты 5—10, табл. 1).

Изменение мольного отношения  $\text{H}_2\text{O} : \text{AlR}_3$  от 0,5 до 1 привело к некоторому повышению стереорегулярности полимеров (опыты 11—12, табл. 1). В работе [10] показано, что при мольном отношении  $\text{H}_2\text{O} : \text{AlR}_3 = 0,5$  образуются тетраалкилалюмоксаны  $\text{R}_2\text{AlOAlR}_2$ , которые легко конденсируются с образованием полиалюмоксанов и выделением  $\text{AlR}_3$ . Мы предполагаем, что наличие в каталитической системе  $\text{AlR}_3$  даже в виде комплексов с электронодонорными соединениями может приводить к повышению

Таблица 1

**Влияние состава и температуры прогревания комплекса на кристалличность ПОП**  
 (Температура полимеризации 50°, время полимеризации 4—6 час.,  
 растворитель — циклогексан 90 об.%)

№ п/п	AlR <sub>3</sub>	Мольное отношение компонентов в катализаторе AlR <sub>3</sub> — ЭФ — H <sub>2</sub> O — AA	Выход полимера, вес. %	Степень кристалличности, %	Температура прогрева катализатора, °C
1	ТЭА	1 : 1,5 : 1 : 0,5	96,0	12	25
2	ТИБА	1 : 1,5 : 1 : 0,5	81,0	13	25
3	ТЭА	1 : 1,5 : 0,75 : 0,5	100,0	14	25
4	ТИБА	1 : 1,5 : 0,75 : 0,5	91,0	12	25
5	»	1 : 0 : 0,75 : 0,5	76,0	11	25
6	»	1 : 1,5 : 0,75 : 0,5	91,1	12	25
7	»	1 : 5,0 : 0,75 : 0,5	94,1	9	25
8	»	1 : 10 : 0,75 : 0,5	87,4	8	25
9	»	1 : 0 : 1 : 0,5	96,0	20	80
10	»	1 : 1,5 : 1 : 0,5	98,3	17,5	80
11	»	1 : 0 : 0,5 : 0,5	79,0	17,5	80
12	«	1 : 0 : 1 : 0,5	97,7	20,0	80
13	»	1 : 0 : 1 : 0,25	70,0	17,0	80
14	»	1 : 0 : 1 : 0,5	96,0	20,0	80
15	»	1 : 0 : 1 : 1	74,0	16,0	80

Таблица 2

**Влияние условий полимеризации на кристалличность ПОП**

Мольный состав катализатора ТИБА — H <sub>2</sub> O — AA	Условия полимеризации		Выход полимера, вес. %	Степень кристалличности, %
	T, °C	концентрация мономера, об. %		
1 : 1 : 1	25	10	90	22
1 : 1 : 1	50	10	74	15
1 : 1 : 1	70	10	83	13
1 : 1 : 0,5	25	10	98	20
1 : 1 : 0,5	50	10	98	18
1 : 1 : 0,5	70	10	100	15
1 : 1 : 0,5	50	2	50	18
1 : 1 : 0,5	50	50	63	15

Таблица 3

**Влияние содержания АГЭ в ПОП на его кристалличность**

AlR <sub>3</sub>	Мольный состав катализатора AlR <sub>3</sub> — ЭФ — H <sub>2</sub> O — AA	Содержание в полимере звеньев АГЭ, мол. %	Выход полимера, вес. %	Степень кристалличности, %
ТЭА	1 : 1,5 : 0,75 : 0,5	2	100	5,0
ТЭА	1 : 1,5 : 0,75 : 0,5	3	98	3,0
ТЭА	1 : 1,5 : 0,75 : 0,7	2	100	Аморфен
ТИБА	1 : 1,5 : 1 : 0,5	2	99	»

дели реакций обрыва и снижению стереорегулярности. Введение ацетил-ацетона особенно существенно влияет на процесс полимеризации, так как только в его присутствии удается при температуре выше 30° за сравнительно короткий промежуток времени получать высокомолекулярные полимеры ОП с количественным выходом (при более низких температурах процесс идет медленно). Повышение содержания ацетилацетона от 0,3 до 0,5 мол. %, снижая кислотность катализатора и подавляя тем самым различные побочные процессы, вызывающие неупорядоченность, приводит

к повышению степени кристалличности полимера до 20—22% (опыты 13—14, табл. 1). Дальнейшее повышение содержания ацетилацетона приводит к некоторому снижению стереорегулярности. Это явление недостаточно ясно и нуждается в дальнейшем изучении.

При одинаковом составе катализитического комплекса кристалличность полимеров выше в случае использования катализатора, полученного при 80° (опыты 2, 10, табл. 1). Повышение температуры полимеризации и концентрации мономера увеличивает долю побочных процессов (обрывов, передачи цепи, циклизации), что проявляется в нарушении регулярности полимера (табл. 2). Наиболее существенно на уменьшение стереорегулярности полимера влияет введение в полимер малых количеств другого мономера [11] (табл. 3), необходимого в дальнейшем для проведения процесса серной вулканизации. Добавление 2 мол. % АГЭ достаточно, чтобы снизить степень кристалличности с 20 до 5%. В некоторых случаях при этом удается полностью подавить кристаллизацию.

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

Поступила в редакцию  
19 VIII 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. E. I. Vandenberg, A. E. Robinson, пат. США 3135705, 1964.
2. О. П. Галанов, В. М. Красильникова, Каучук и резина, 1970, № 7, 8.
3. E. I. Vandenberg, J. Polymer Sci., 7, A-1, 525, 1969.
4. T. Crompton, Analyst, 91, 374, 1966.
5. Ю. А. Горин, Г. И. Галкина, В. А. Петрова, Л. М. Иванова, Авт. свид. 425641, Бюлл. изобретений, 1974, № 16.
6. P. H. Hermans, A. Weidinger, Makromolek. Chem. 44/46, 24, 1961; A. Weidinger, P. H. Hermans, Makromolek. Chem., 50, 98, 1961; A. Weidinger, P. H. Hermans, Makromolek. Chem., 86, 169, 1962.
7. E. Stanly, M. Litt, J. Polymer Sci., 43, 453, 1960.
8. В. П. Лебедев, Н. А. Окладнов, К. С. Минскер, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., 7, 655, 1965.
9. S. Kambara, H. Hatano, K. Sakaguchi, J. Polymer Sci., 51, 57, 1961.
10. Г. Б. Сахаровская, Н. Н. Корнеев, А. Ф. Полов, Ю. В. Киссин, С. М. Межицковский, Э. В. Кристальный, Ж. общ. химии, 39, 1969, 788.
11. W. Cooper, G. A. Pope, G. Vanghan, Europ. Polymer. J., 4, 207, 1968.

УДК 541.64:542.952.7

#### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И УСТОЙЧИВОСТИ К ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА ПОЛИКАПРОАМИДА С ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛОМ И ЕГО СЕРОСОДЕРЖАЩИХ МОДИФИКАЦИЙ

*P. Марупов, И. Я. Калонтаров, Я. Асроров,  
А. М. Мавлянов, Ф. Ф. Ниязи*

С целью повышения устойчивости к фото- и термоокислительной деструкции поликапроамида (ПКА) в его состав вводили CN-группы методом привитой сополимеризации согласно [1]. С целью повышения теплостойкости полимера в условиях, указанных нами ранее [2], полученные цианосодержащие волокна обрабатывали Na<sub>2</sub>S.

Цель настоящей работы — исследование строения и устойчивости к термоокислительной деструкции указанных модификаций ПКА методами ИК-, масс-спектрометрии и комплексной термографии.