

Электронно-микроскопическое изучение смесей СКС-90 с СКС-94 и СКС-92 с СКС-96, где различие в составе сополимеров также составляет 4%, показало, что и эти системы однофазны.

Можно отметить, что чем ближе неравновесная система к границе совместимости, тем более затруднено ее расслоение. Так, с увеличением содержания стирола в сополимере для обнаружения двухфазности пленок смесей сополимера с ПС приходилось уменьшать скорость испарения растворителя.

Согласно расчету, проведенному нами по методу, описанному в [5], изменение ΔH смешения при изменении содержания стирола от 90 до 96% незначительно отличается от линейного. Оценка гибкости макромолекул СКС-92 и СКС-96 методом светорассеяния показала, что значения приведенных невозмущенных размеров клубков сополимеров $h_0/M = -0,47$ (СКС-96) и $0,51 \text{ \AA}$ (СКС-92) не существенно превышают величины, рассчитанные по правилу аддитивности для этих сополимеров из соответствующих величин для гомополимеров [8]. Это может свидетельствовать о том, что наблюдавшийся нами при помощи электронного микроскопа постепенный переход от несовместимости к совместимости приближении составов бутадиен-стирольных сополимеров (в области содержания стирола 90–96%) является результатом аддитивных изменений энтропийного и энергетического членов. Критическая разница в составе бутадиен-стирольных сополимеров (по данным электронной микроскопии) лежит в интервале 4–6 вес. %. Смеси сополимеров, различающиеся по составу на 6% и более, разделяются на две фазы, если же различие составляет 4% и меньше, расслоения не наблюдается.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
1 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Krause, J. Macromol. Sci., C7, 251, 1972.
2. R. L. Scott, J. Polymer Sci., 9, 423, 1952.
3. V. R. Landi, Rubber Chem. and Technol., 45, 222, 1972.
4. G. E. Molau, J. Polymer Sci., B3, 1007, 1965.
5. B. Schneier, J. Appl. Polymer Sci., 17, 3175, 1973.
6. Р. В. Басова, В. Н. Свиридович, Е. Е. Малкетова, А. А. Арест-Якубович, Докл. АН СССР, 212, 1131, 1973.
7. Р. В. Басова, А. А. Арест-Якубович, Е. Е. Малкетова, Высокомолек. соед., B16, 235, 1974.
8. Справочник по полимерам. «Наукова думка».

УДК 541.64:547.422

ВЛИЯНИЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНА В СОСТАВЕ ПОЛИАЛЮМОКСАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ПРОЦЕСС ПОЛИМЕРИЗАЦИИ α -ОКИСЕЙ

Родина Э. И., Силина Н. А., Горин Ю. А.

Характерной особенностью реакции полимеризации циклических окисей под влиянием каталитических систем AlR_3 -донор — вода при мольном отношении $\text{AlR}_3:\text{H}_2\text{O}=1:1$ является зависимость скорости процесса и свойств полимеров от природы и концентрации нуклеофильных соединений, использованных при приготовлении катализатора. Крайними случаями подобного влияния является значительное ускорение или полное

подавление полимеризации [1]. Наиболее эффективное действие оказывают бидентатные доноры электронов, способные к образованию хелатных соединений [2]. Настоящая работа посвящена изучению влияния введения ацетилапетона (АА) в состав полиалюмоксанов на полимеризацию окиси пропилена (ОП).

Методика подготовки ОП и циклогексана приведена в работе [3]. Диэтиловый эфир очищали от перекисей встряхиванием с раствором сернокислого железа, отмывали водой, сушили прокаленным цеолитом марки NaA, а затем металлическим Na, пегоняли в токе аргона.

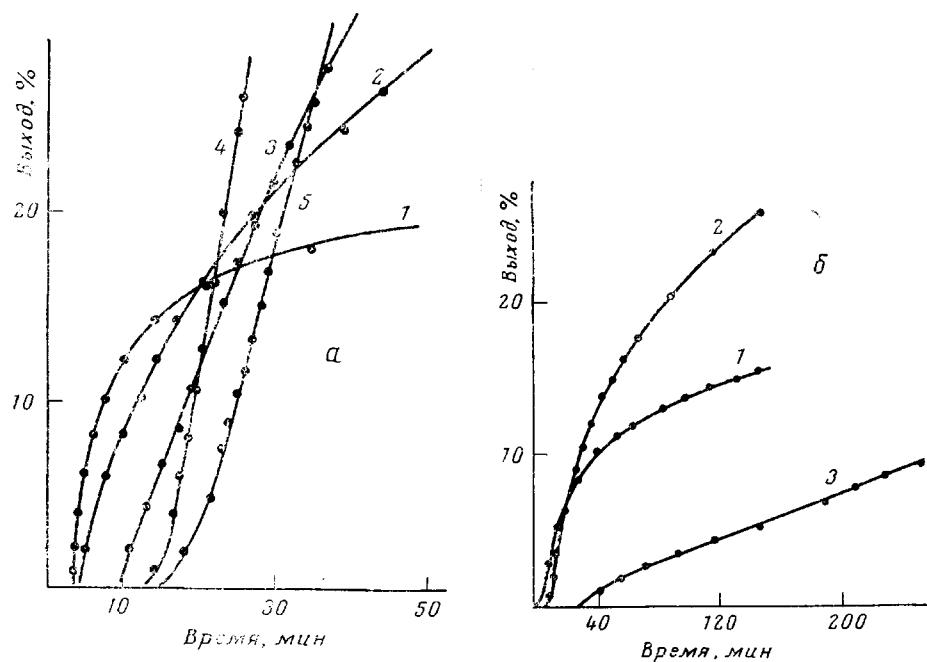
Синтез катализатора проводили по методике [3]. Компоненты катализатора при его приготовлении вводили в следующем порядке: 1) раствор триалкиалюминия в толуоле; 2) диэтиловый эфир (ДЭ); 3) вода, 4) АА. По окончании смешения компонентов реакционную смесь прогревали 2 часа при 80°.

Полимеризацию проводили в двухкамерных дилатометрических ампулах. В одну из камер в токе аргона подавали заранее приготовленный катализитический комплекс и растворитель, в другую — ОП. Выделение полимера проводили по методике [3]. Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли в растворе бензола при 25°. Молекулярную массу полимеров рассчитывали по формуле: $[\eta] = 1,12 \cdot 10^{-4} M^{0,77}$ [4]. Содержание кристаллической фракции определяли рентгенографическим методом [3].

Полимеризация ОП под влиянием каталитической системы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ — ДЭ — H_2O (мольное соотношение 1:2,5:1) в выбранных нами условиях начинается практически без индукционного периода и резко замедляется при ~25%-ной конверсии (рисунок). Выход полимера может быть увеличен путем повышения концентрации катализатора (таблица). Такой характер процесса указывает на наличие реакций кинетического обрыва. Полимеры, полученные в присутствии этого катализатора, представляют собой смесь низкомолекулярных продуктов и олигомеров ($[\eta]$ при 25% конверсии 0,6 дЛ/г). Введение в каталитический комплекс АА приводит к существенным изменениям в кинетике полимеризации и свойствах полимеров. Полимеризация ОП в присутствии хелатированных полиалюмоксанов протекает с индукционными периодами, увеличивающимися с повышением отношения AA/AlR₃. Из рисунка следует, что скорость полимеризации экстремально зависит от количества АА, введенного в комплекс. При отношении AA/AlR₃=1 наблюдается незначительное на системах с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и весьма существенное на системах с $\text{Al}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_3$ снижение скорости полимеризации, что, по-видимому, объясняется различной электронной ненасыщенностью и различными стерическими препятствиями у атомов Al в образующихся полиалюмоксанах (рисунок). Проведение процесса полимеризации возможно и при отношении AA/Al(C₂H₅)₃=1,5, но в этом случае индукционные периоды настолько возрастают, а скорость полимеризации снижается, что снять кинетику процесса дилатометрическим способом не представляется возможным. Молекулярная масса и стереорегулярность полимеров растут с повышением концентрации АА (таблица).

Наиболее вероятным объяснением кинетических эффектов, наблюдавшихся нами при использовании полиалюмоксанов с различным содержанием АА, является изменение относительных вкладов реакций образования активных центров и роста полимерных цепей, с одной стороны, и дезактивации инициатора и обрыва полимерных цепей — с другой. Каталитическая система AlR₃—H₂O является катионной [5]. Из результатов эксперимента (рисунок) видно, что ОП активна в реакциях присоединения к катионным активным центрам. Препятствием для получения высокомолекулярных полимеров по катионному механизму является не инертность ОП, а нестабильность противоионов, вызывающая реакции обрыва.

Введением АА (последний взаимодействует с углеводородными радикалами атомов Al с образованием бидентатных лигандов) можно снизить или полностью подавить катионные процессы и сопутствующие им реакции кинетического обрыва.



Кинетические кривые полимеризации окиси пропилена на катализитической системе:
 $a - Al(C_2H_5)_3 - D\dot{Z} - H_2O - AA$ в циклогексане при 35° ; $[OP] = 2,79$; $[Al(C_2H_5)_3] = 0,028$; $[D\dot{Z}] = 0,07$; $[H_2O] = 0,028$ моль/л; $[AA] = 0$ (1); $0,0084$ (2); $0,014$ (3); $0,021$ (4); $0,028$ моль/л (5); $b - Al(iso-C_4H_9)_3 - H_2O - AA$ в циклогексане при 35° ; $[OP] = 5,46$; $[Al(iso-C_4H_9)_3] = 0,109$; $[H_2O] = 0,109$; $[AA] = 0,033$ (1); $0,0545$ (2); $0,109$ моль/л (3)

На катализитической системе $AlR_3 - H_2O - AA$ (мольное соотношение 1:1:0,5) нам удалось не только провести полимеризацию до полного превращения мономеров, но и возобновить ее при добавлении дополнительных порций ОП. Координация мономера и образование активных центров на

Влияние состава катализатора на выход и молекулярную массу полимеров

Мольное соотношение $Al(C_2H_5)_3 : D\dot{Z} : H_2O : AA$	M_0 , моль/л	T, $^\circ C$	Концентрация катализитического комплекса, моль/л	Выход полимера, вес. %	$[\eta]$	$\bar{M}_v \cdot 10^{-4}$	Кристаллическая фракция, %
1:2,5:1:0	1,41	50	0,014	36,6 *			
1:2,5:1:0	1,41	50	0,028	64,2 *			
1:2,5:1:0	1,41	50	0,042	87,2 *			
1:2,5:1:0	2,8	35	0,028	25,0	0,65	0,08	Аморфная
1:2,5:1:0,25	2,8	35	0,028	40,2	7,1	1,70	8
1:2,5:1:0,50	2,8	35	0,028	39,6	8,0	2,0	9,0
1:2,5:1:0,75	2,8	35	0,028	41,6	10,6	2,90	11,0
1:2,5:1:1,0	2,8	35	0,028	36,3	15,0	4,50	13,0
1:2,5:1:1,5	2,8	35	0,028	25,5	11,7	3,30	15,0

* Для полимеров, полученных на катализаторах $AlR_3 - D\dot{Z} - H_2O$ при 50° , представлены максимальные выходы.

хелатированных полиалюмоксанах происходит значительно медленнее, чем в отсутствие АА, что, по-видимому, объясняется меньшими акцепторными свойствами атомов Al и большими стерическими препятствиями в модифицированных системах.

Полимеризация α -окисей, по мнению Ванденберга, на системах $AlR_3 - H_2O - AA$ протекает по координационному механизму [6]. Можно предположить, что константа скорости роста на хелатированных Al центрах будет несколько ниже, чем на Al центрах, связанных с углеводородными радикалами. При правомерности такого предположения изменение скорости полимеризации по мере увеличения концентрации AA будет определяться уменьшением доли реакций обрыва полимерных цепей (+ эффект), а также снижением константы скорости роста на хелатированных активных центрах (- эффект).

При определенном соотношении AA/AlR_3 суммарный эффект проявляется в возрастании скорости полимеризации. Избыток AA приводит к чрезмерному подавлению кислотных свойств Al, увеличению стерических препятствий, появлению не связанного AA в енольной форме (агента обрыва), что в конечном итоге приводит к подавлению процесса полимеризации.

Таким образом, изменением содержания AA в полиалюмоксановых катализаторах можно существенным образом влиять на скорость процесса полимеризации, молекулярные параметры и структуру ПОП.

Выражаем благодарность С. К. Курлянду за определение кристалличности в образцах ПОП.

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

Поступила в редакцию
1 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Н. Алексюк, Е. Б. Топоркова, Л. В. Алферова, В. А. Кропачев, Высокомолек. соед. A18, 16, 1976.
2. E. I. Vandenberg, A. E. Robinson, Пат. США 3135705, 1964.
3. Э. И. Родина, С. К. Курлянд, Н. А. Силина, Ю. А. Горин, А. И. Марей, Высокомолек. соед., B18, 338, 1976.
4. G. Allen, G. Booth, M. N. Jones, Polymer, 5, 195, 1964.
5. N. Ueyama, T. Araki, H. Tani, Macromolecules, 7, 153, 1974.
6. E. I. Vandenberg, J. Polymer Sci., 7, A-1, 525, 1969.

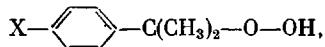
УДК 541.64:547.538.141

ОБ ОСОБЕННОСТИ ИНИЦИИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ГИДРОПЕРОКСИПЕРЕКИСЕЙ *n*-ДИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

Похмурская М. В., Пучин В. А., Дикий М. А.

В данной работе изучены особенности инициирующего действия гидро-пероксиперекисей *n*-дизопропилбензола, содержащих в молекуле перекисную и гидро-перекисную группы.

Для изучения кинетики полимеризации стирола использовали следующие перекисно-гидро-перекисные инициаторы:



где $X = (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ (I); $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ (II); $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ (III); H (IV).

Чистота перекисей, по данным иодометрического анализа, была не ниже 99,5%. Кинетику полимеризации исследовали дилатометрическим методом в атмосфере аргона, используя очищенный и свежеперегнанный стирол. ММ полимеров определяли вискозиметрически, а ММР – методом дробного осаждения (растворитель – метилэтилкетон, осадитель – метанол).