

в вакууме над P_2O_5 до постоянной массы. Даже из концентрированных водных растворов солей Rb и Cs практически невозможно провести осаждение их в какой-либо осадитель (ацетон, спирты).

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
29 IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Лопухинский, В. М., Бондаренко, А. Ф. Николаев, Межвузовский сборник научных трудов «Химическая технология, свойства и применение пластмасс», Ленинград, 1976, № 1, 43.
2. А. Ф. Николаев, С. Г. Бондаренко, Ж. общ. химии, 35, 117, 1965.
3. Р. Шанти Палит, Мехр Натх Дас, Г. Р. Самайджулу, Неводное титрование, «Госхимиздат», 1958, стр. 49.
4. А. Ф. Николаев, Г. П. Терещенко, А. В. Чернышев, В сб. Проблемы получения полупродуктов промышленности органического синтеза, «Наука», 1967, стр. 175.
5. M. R. Leibowitz, F. Grosser, Франц. пат. 1398267, 1965; Chem. Abstrs 63, 5782h, 1965.
6. B. L. Funt, S. N. Bhadani, J. Polymer Sci., A3, 4191, 1965; Экспресс-информация «Синтетические высокополимерные материалы», ВИНИТИ, 1966, № 14, реф. 1.
7. В. А. Кабанов, Д. А. Топчиев, Полимеризация ионизующихся мономеров, «Наука», 1975, стр. 224.
8. W. Kern, V. V. Kale, B. Scherhag, Makromolek. Chem., 32, 37, 1959.
9. С. Е. Бреслер, В сб. Успехи химии и технологии полимеров, «Госхимиздат», 1957, стр. 121.
10. А. Ф. Николаев, Н. В. Даниэль, А. М. Торопцева, И. Варга, Н. В. Иванова, Высокомолек. соед., 6, 292, 1964.
11. А. Ф. Николаев, С. Г. Бондаренко, Высокомолек. соед., 7, 1822, 1965.

УДК 541.64:547.431

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОКИСИ ПРОПИЛЕНА И ТЕТРАГИДРОФУРАНА

Комратов Г. Н., Барзыкина Р. А., Коровина Г. В.

Катионную сополимеризацию окиси пропилена (ОП) и ТГФ исследовали в большом числе работ [1–5]. Процесс образования сополимеров изучали в основном в растворителе и в присутствии регуляторов молекулярной массы (в частности, гликолей), поскольку олигомерные сополимеры ОП и ТГФ с гидроксильными группами на обоих концах макромолекул находят широкое применение в качестве сырья для производства полиуретановых каучуков. Содержание влаги в полимеризационной системе не всегда контролировалось и нередко превышало 10^{-2} моль/л. Исследование подобного рода многокомпонентных систем связано с большими экспериментальными трудностями. Поэтому имеющиеся в литературе работы в основном содержат качественный материал.

В настоящей работе была предпринята попытка изучения сополимеризации ОП и ТГФ методом определения концентрации активных центров, позволяющим не только уточнить кинетические параметры процесса, но и глубже понять механизм его протекания [6–9]. Сополимеризацию исследовали в масле при остаточной концентрации воды менее 10^{-4} моль/л. В качестве инициатора использовали BF_3 .

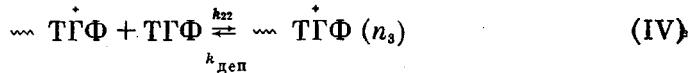
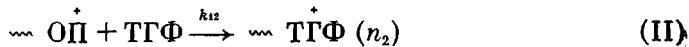
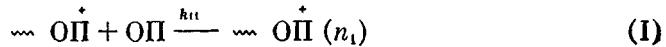
BF_3 , ОП, ТГФ и η -гексанол очищали, как описано в работе [10]. BF_3 дозировали в тонкостенные шарики, а ОП и ТГФ в узкие (для увеличения поверхности теплоизменения) стеклянные сосуды, как описано в работе [10]. Сополимеризацию проводили в масле при 20° . Проведение процесса сополимеризации, остановка реакции, отделение легколетучих соединений от полимера, определение выхода сополимера и очистка его от нелетучих низкомолекулярных веществ с последующим определением концентрации активных центров аналогичны описанным в работах [10, 11].

Анализ смеси непрореагировавших мономеров осуществляли с помощью ГЖ-хроматографа «Цвет-4». Детектор ионизационно-плазменный, газ-носитель – азот, температура термостата 90° , испарителя 190° . Смесь мономеров с толуолом в указанных

условиях хорошо разделялась на колонке длиной 1 м и диаметром 1,3 см, наполненной диатомовым носителем ТНД-ТС-М с жидкой фазой (триэтиленгликоль, трикремилфосфат, силиконовый каучук) со следующими временами удерживания: ОП – 1,5; ТГФ – 3,5 и толуол – 8,2 мин. (толуол о. ч. использовали без предварительной очистки). Калибровку хроматографа производили по специально приготовленным смесям.

Образцы сополимеров анализировали с помощью гель-хроматографа фирмы «Waters». Наборы колонок 1 и 2 содержали дивинилстирольный гель с размером пор 200, 500, 1000 Å и 3·10⁴, 3·10⁴, 10⁵ Å соответственно. В качестве элюента использовали ТГФ, скорость элюирования 1 мл/мин, температура 25°. Для расчета \bar{M}_n сополимеров использовали калибровочную кривую $\lg M$ от V_{el} , полученную для политетрагидрофурана и полипропиленгликоля, поскольку для этих полимеров получается практическая одна зависимость указанных величин.

Процесс сополимеризации обычно описывают четырьмя реакциями роста, которые для ОП и ТГФ могут быть представлены следующим образом:



Кинетические кривые накопления сополимера для разных исходных составов реакционной смеси представлены на рис. 1, из которого видно, что

Рис. 1. Кинетические кривые накопления полимера при сополимеризации ОП и ТГФ в массе при 20°

Здесь и на рис. 2, 4 и 5 $[\text{ОП}]_0$: 1 – 0,0075; 2 – 0,0236; 3 – 0,086; 4 – 0,172; 5 – 0,381; 6 – 0,585

Рис. 2. Кинетические кривые расходования мономеров: а – ОП и б – ТГФ

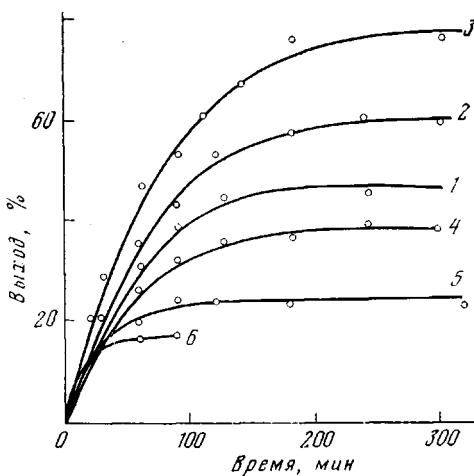


Рис. 1

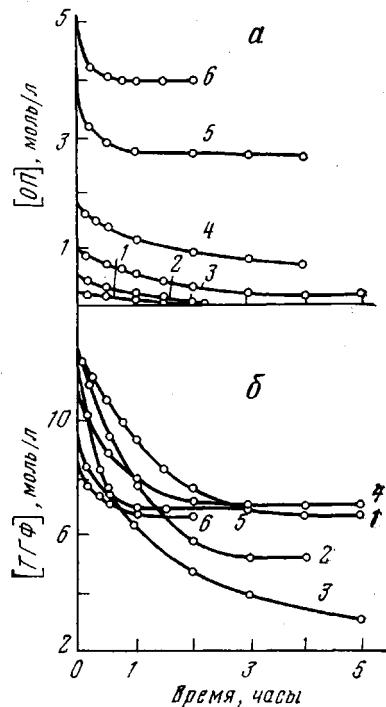


Рис. 2

с увеличением доли ОП в системе предельный выход сополимера проходит через максимум.

Исходя из приведенной схемы реакций и пренебрегая скоростью расхода ОП на инициирование полимеризации, для скорости убыли ОП и ТГФ

можно записать выражения

$$-\frac{d[\text{ОП}]}{dt} = \{k_{11}n_1 + k_{21}(n_2 + n_3)\} [\text{ОП}] \quad (1)$$

$$-\frac{d[\text{TГФ}]}{dt} = \{k_{12}n_1 + k_{22}(n_2 + n_3)\} [\text{TГФ}] - k_{\text{деп}}n_3 \quad (2)$$

На рис. 2 изображены кинетические кривые убыли ОП и ТГФ в зависимости от состава исходной смеси мономеров. Следует отметить, что ОП во всех случаях расходуется не до конца, а остаточная концентрация ТГФ не достигает равновесной, за исключением состава исходной смеси $[\text{ОП}]_0 = 0,95$ и $[\text{TГФ}]_0 = 11,5 \text{ моль/л}$ (кривая 3 рис. 2, б).

По начальным участкам приведенных кинетических кривых была рассчитана начальная скорость убыли каждого из мономеров W^0 и построена

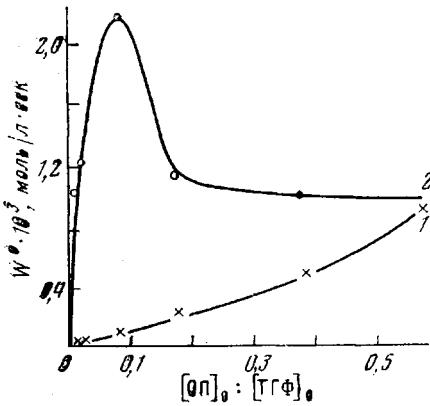


Рис. 3

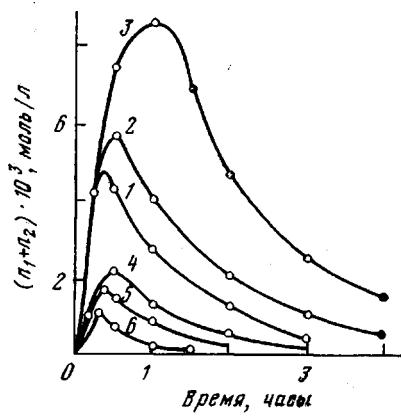


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости начальных скоростей расхода ОП (1) и ТГФ (2) от соотношения начальных концентраций мономеров

Рис. 4. Кинетические кривые изменения концентрации активных центров в сополимеризации ОП и ТГФ

зависимость ее от отношения начальных концентраций ОП и ТГФ; как видно из рис. 3, ход кривых для ОП и ТГФ различен: $W_{\text{TГФ}}^0$ проходит через максимум, а $W_{\text{ОП}}^0$ монотонно растет.

Как показало определение концентрации активных центров в этой системе, наблюдаемое изменение начальной скорости расхода мономеров в зависимости от состава реакционной смеси является результатом изменения концентрации растущих центров. На рис. 4 представлены кинетические кривые изменения общей концентрации активных центров $(n_1 + n_2 + n_3)$ в ходе сополимеризации для разных исходных составов смеси мономеров. Видно, что с ростом концентрации ОП в системе концентрация активных центров проходит через максимум.

Увеличение $W_{\text{ОП}}^0$ с ростом начальной концентрации ОП происходит не только в силу пропорциональности этих величин, согласно уравнению (1), но и за счет роста доли более реакционноспособных активных центров вида n_1 в общей концентрации активных центров.

Что касается изменения начальной скорости расходования ТГФ в зависимости от состава реакционной смеси, то в соответствии с данными, приведенными на рис. 4, с увеличением концентрации ОП в системе возрастает скорость инициирования, это ведет к росту общей концентрации активных центров и, соответственно, возрастанию $W_{\text{TГФ}}^0$. Последующий рост концентрации ОП в смеси мономеров снижает начальную концентра-

цию ТГФ (поскольку сополимеризацию проводили в массе), с одной стороны, и ведет к уменьшению общей концентрации активных центров (рис. 4) — с другой, что и приводит к резкому падению $W_{\text{с-т}}$.

При дальнейшем увеличении концентрации ОП в системе уменьшение $W_{\text{ТГФ}}$, возможно, частично компенсируется увеличением доли более реакционноспособных активных центров вида n_1 .

Согласно представлениям, развитым в работе [11], с увеличением концентрации ОП в системе скорость инициирования должна расти пропорционально $[\text{ОП}]_0$, однако, как видно из рис. 4, в интервале концентраций

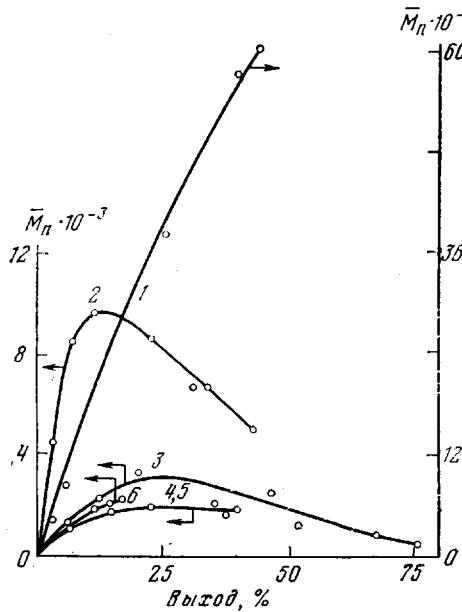


Рис. 5

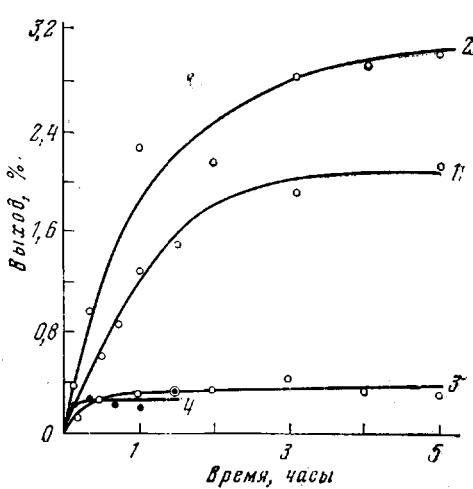


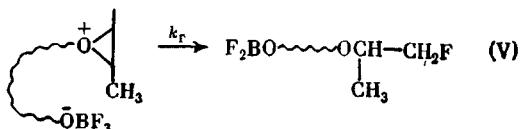
Рис. 6

Рис. 5. Зависимость среднечисленной молекулярной массы сополимера ОП и ТГФ от его выхода

Рис. 6. Кинетические кривые нахождения циклического тетрамера ОП (ПТОП) в процентах от массы мономеров; $[\text{ОП}]:[\text{ТГФ}]$: 1 — 0,0826; 2 — 0,172; 3 — 0,381; 4 — 0,585

ОП 0,09—0,9 моль/л начальная скорость образования активных центров практически не меняется.

Как было показано ранее [12], реакцией гибели активных центров в данной системе является взаимодействие растущего центра вида n_1 с противоионом (аналогичной реакцией для n_2+n_3 , по-видимому, можно пренебречь)



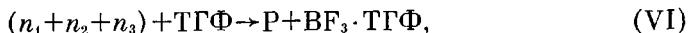
Поэтому для скорости изменения концентрации активных центров можно записать следующее выражение:

$$\frac{d(n_1+n_2+n_3)}{dt} = k_i [\text{BF}_3] [\text{ОП}] - k_r n_1, \quad (3)$$

где k_i — эффективная константа скорости инициирования полимеризации.

Однако применяемая нами методика определения концентрации активных центров не дает возможности раздельно определять концентрации активных центров вида n_1 и n_2+n_3 , что не позволяет найти константу скорости гибели активных центров при сополимеризации ОП и ТГФ.

Кроме реакции гибели активных центров в ходе процесса протекают реакции передачи цепи на мономер, о чем свидетельствуют относительно низкие значения молекулярных масс (рис. 5 и [9, 12])



где P — «мертвые» макромолекулы.

Гель-хроматограммы образцов сополимеров, полученных по ходу процесса (как и в работах [12, 13]) характеризуются наличием двух пиков.

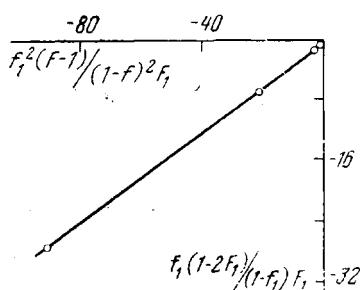


Рис. 7. Зависимость $f_1(1-2F_1)/(1-f_1)F_1$ от $f_1^2(F_1-1)/(1-f_1)^2F_1$

Низкомолекулярный пик соответствует циклическому тетрамеру ОП (ЦТОП), а высокомолекулярный — сополимеру. Количество ЦТОП в ходе сополимеризации растет, достигая предельного значения (рис. 6), причем это предельное значение количества ЦТОП в продуктах реакции с увеличением начальной концентрации ОП проходит через максимум.

Следует отметить, что чем дольше живут активные центры в полимеризационной системе, тем большее значение для ММР приобретают реакции передачи цепи на мономер, снижающие молекулярную массу получающегося сополимера, как это видно из рис. 5.

На основании полученных данных была предпринята попытка оценить константы сополимеризации r_1 и r_2 (ОП— M_1). Предполагая, что при небольших степенях превращения равновесный характер полимеризации ТГФ мало влияет на состав сополимера, для нахождения r_1 и r_2 использовали метод Файнмана — Ресса [14]. Как видно из рис. 7, на котором представлена линейная зависимость $f_1(1-2F_1)/(1-f_1)F_1$ от $f_1^2(F_1-1)/(1-f_1)^2F_1$ (f_1 — мольная доля непрореагировавшего ТГФ; F_1 — мольная доля ТГФ в сополимере), константы сополимеризации оказались равными $r_1=0,3$ и $r_2=-0,5$. Отрицательное значение константы сополимеризации может свидетельствовать о том, что в данном случае протекает сополимеризация не двух, а более сомономеров [15].

Действительно, как показал анализ полимеризационной системы с помощью ГЖХ, в смеси мономеров появляется пропионовый альдегид, образующийся, по-видимому, в результате изомеризации ОП [16].

Таким образом, процесс сополимеризации ОП и ТГФ оказался значительно сложнее, чем предполагалось ранее, и требует дальнейшего исследования.

Отделение Институт химической
физики

Поступила в редакцию
6 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. D. A. Dickinson, J. Polymer Sci., 58, 857, 1962.
2. L. P. Blanchard, Y. Singh, M. D. Baijal, Canad. J. Chem., 44, 2679, 1966.
3. А. И. Кузнецов, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, Г. А. Миронцева, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A11, 443, 1969.
4. J. M. Hammond, J. F. Hooper, G. P. Robertson, J. Polymer Sci., 9, A-1, 265, 281, 295, 1971.
5. L. P. Blanchard, J.-C. Asselin, S. L. Malhotra, Polymer J., 7, 326, 1974.
6. T. Saegusa, S. Matsumoto, J. Macromolec. Sci., A4, 873, 1970.
7. T. Saegusa, Y. Hashimoto, S. Matsumoto, Macromolecules, 4, 1, 1971.

8. T. Saegusa, J. Macromolec. Sci., A6, 997, 1972.
 9. Р. А. Барзыкина, Г. Н. Комратов, Н. Г. Таганов, Г. В. Коровина, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A19, 729, 1977.
 10. Р. А. Барзыкина, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A16, 906, 1974.
 11. Г. Н. Комратов, Р. А. Барзыкина, Г. В. Коровина, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A17, 2059, 1975.
 12. Д. Д. Новиков, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1970.
 13. L. P. Blanchard, M. D. Baijal, J. Polymers Sci., 5, A-1, 2045, 1967.
 14. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971, стр. 34.
 15. Б. Л. Ерусалимский, Ионная полимеризация полярных мономеров, «Наука», 1970, стр. 206.
 16. А. Г. Окунева, Кандидатская диссертация, Москва, НИИПМ, 1972.
-

УДК 541.64:536.63:547.458.81

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Кайминь И. Ф.

Изучение температурной зависимости теплоемкости C_p полимеров позволяет судить о природе происходящих в них температурных переходов. Известно, что при стекловании полимеров происходит характерный, свойственный только этому процессу скачок C_p , позволяющий отличать данный переход от других переходов [1, 2].

Калориметрические исследования целлюлозы в области температур выше комнатной были проведены Файнбергом и Михайловым [3]. На примере природной и регенерированной целлюлозы ими было установлено, что в температурном интервале 333–463° К зависимость C_p от температуры описывается двумя прямолинейными участками, точка пересечения которых находится в области 393–403° К. В более поздних работах [4] на аморфных ориентированных гидратцеллюлозных пленках было показано, что в том же температурном интервале при нагревании от 363 до 423° К имеет место выделение тепла вследствие образования системы водородных связей и кристаллизации. Как известно, такие процессы могут происходить только вследствие изменения конформации макромолекул и указывают на возникновение трансляционной подвижности структурных элементов макромолекул, отсутствующей в стеклообразном состоянии.

Температурная зависимость C_p целлюлозы в области 80–300° К приближается к линейной [5]. На некоторых образцах целлюлозы с разрыхленной структурой прослеживается небольшое отклонение от линейности в сторону увеличения C_p . Однако это отклонение находится вблизи верхнего предела исследованных температур, и авторы [5] его не рассматривают.

При исследовании целлюлозных материалов методами линейной дилатометрии, термомеханики и ЭПР были установлен температурный переход T_g при 270–280° К, который авторы относят к началу расстекловывания аморфных областей целлюлозы [6, 7]. В связи с этим представлялось целесообразным провести исследования температурной зависимости теплоемкости и объемного теплового расширения в температурном интервале, включающем данную температурную область.

В качестве объекта исследования использовали облагороженную сульфатную целлюлозу, которая была аморфизована в течение 7 час. на шаровой мельнице. Аморфность целлюлозы контролировали методом рентгеноструктурного анализа. Аморфизованная целлюлоза под давлением $13 \cdot 10^2$ МПа была опрессована в столбик диаметром 9 мм. Для удаления влаги и других летучих низкомолекулярных веществ