

## ЛИТЕРАТУРА

1. Т. С. Соколова, С. Г. Ефимова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, Высокомолек. соед., А15, 2501, 1973.
2. В. Г. Куличихин, Н. В. Васильева, Л. Д. Серова, В. А. Платонов, Л. П. Милькова, И. Н. Андреева, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, Высокомолек. соед., А18, 590, 1976.
3. M. Arpin, S. Strazielle, Makromolek. Chem., 177, 293, 581, 1976.
4. T. I. Bair, P. W. Morgan, F. L. Killian, Polymer Preprints, 17, 59, 1976.
5. J. R. Schaeffgen, V. S. Foldi, F. M. Logullo, V. H. Good, L. M. Gulrich, F. L. Killian, Polymer Preprints, 17, 69, 1976.
6. П. В. Козлов, М. М. Иовлева, Ли Пан-тун, Высокомолек. соед., 2, 284, 1960.
7. T. Takahashi, S. Suzuki, J. Tsujimoto, Kobunshi Ronbunshi, 34, 29, 1977.
8. Д. И. Менделеев, Сочинение, т. IV, ОНТИ, Ленинград, 1937, стр. 404.
9. М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, А. В. Волохина, С. П. Папков, Высокомолек. соед., Б20, 723, 1978.

УДК 541.64:547(431+256.2)

### О ВЛИЯНИИ СОДЕРЖАНИЯ ХЕЛАТИРУЮЩЕГО АГЕНТА (АЦЕТИЛАЦЕТОНА) В КАТАЛИТИЧЕСКОМ КОМПЛЕКСЕ НА ОСНОВЕ ТРИЭТИЛАЛЮМИНИЯ НА АКТИВНОСТЬ $\alpha$ -ОКИСЕЙ В ПРОЦЕССАХ ИХ ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Соколова С. Г., Горин Ю. А., Анисимова Е. М.

В сообщении [1] было показано, что при сополимеризации эпихлоргидрина (ЭХГ) с окисями этилена (ОЭ), пропилена (ОП) и триметилэтилена (ОТМЭ) на каталитической системе мольного состава триэтилалюминий (ТЭА) : диэтиловый эфир : вода : ацетилацетон = 1 : 2,5 : 0,75 : 0,5 проявляется влияние как стерического, так и полярного факторов, хотя и в разной мере. Ряд изменения активности окисей был таким

$$(ОЭ > ОП > ОТМЭ > ЭХГ \dots) \quad (A)$$

Стерические затруднения при полимеризации окисей создаются не только заместителем у окисей, но и каталитическим комплексом, в частности наряду с другими факторами также введением в каталитическую систему хелатирующего агента – ацетилацетона, способствующего развитию координационного процесса полимеризации [2].

Представлялось важным изучить действие катализатора с уменьшенным содержанием ацетилацетона на активность мономеров при сополимеризации, а также в процессе их гомополимеризации и сопоставить ряды активности с полученными ранее на катализаторе с большим содержанием ацетилацетона.

Подготовка мономеров к полимеризации, а также методика проведения опытов описаны ранее [1, 3].

В качестве катализатора использовали указанную выше систему с тем отличием, что содержание в ней ацетилацетона составляло 0,1 моля.

На рис. 1 представлены кривые состава сополимеров в зависимости от состава исходной смеси. Все полученные сополимеры при любом составе мономерной смеси обогащены звеньями окисей ОЭ, ОП, ОТМЭ, следовательно, эти окиси на указанной каталитической системе являются более активными мономерами по сравнению с ЭХГ.

В табл. 1 приведены значения констант сополимеризации для указанных пар мономеров (рассчитаны по методу Файнемана и Росса) и данные по относительной реакционной способности мономеров  $1/r_1$ . По активности в процессе сополимеризации окиси располагаются в следую-

ящий ряд:



Сопоставляя этот ряд с рядом уменьшения основности окисей ОТМЭ(90) > > ОП(77) > ОЭ(72) > ЭХГ(46)\* [1], видим, что корреляция между ними отсутствует.

Сравним ряды активности мономеров, полученные на катализитических системах с различным содержанием ацетилацетона (табл. 2). Уменьшение содержания ацетилацетона в составе катализитического комплекса

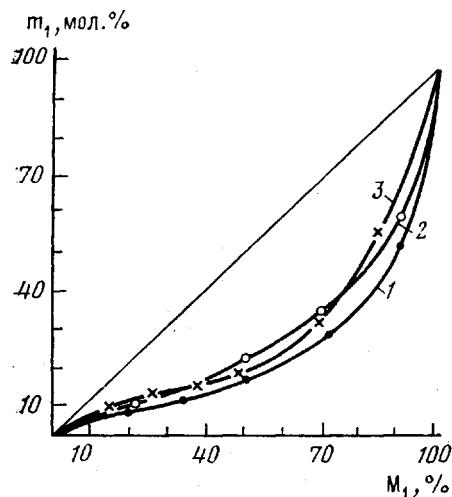


Рис. 1

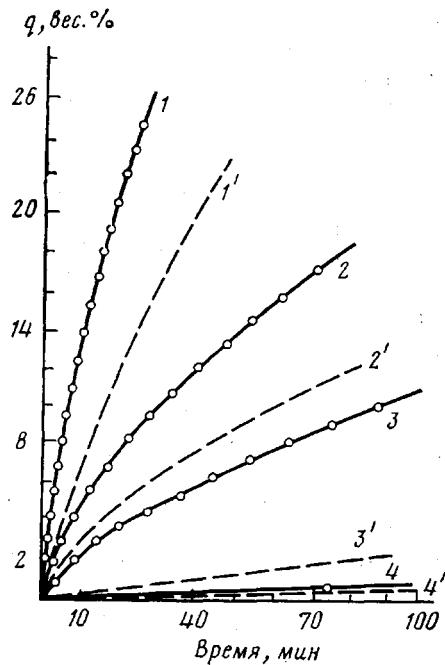


Рис. 2

Рис. 1. Изменение состава сополимеров ( $M_1$ -ЭХГ) в зависимости от состава исходной смеси: 1 - ОЭ, 2 - ОП, 3 - ОТМЭ

Рис. 2. Зависимость выхода гомополимеров  $q$  в процессе полимеризации в толуоле: 1 - ОЭ, 2 - ОП, 3 - ЭХГ, 4 - ОТМЭ, концентрация мономеров 0,014 моль/л, 35°, количество  $\text{Et}_3\text{Al}$  в катализаторе 0,5 мол.%; 1'-4' - скорости гомополимеризации на катализаторе с содержанием 0,5 молей ацетилацетона по данным работы [1]

привело к тому, что ОТМЭ переместилась в ряду активности окисей с третьего на второе место. При снижении содержания ацетилацетона в комплексе уменьшаются стерические затруднения, создаваемые катализатором под действием ацетилацетона, кроме того, возрастает катионная функция катализатора [2, 6]; вследствие этого, по-видимому, ОТМЭ, имеющая максимальную основность, несмотря на наибольшие стерические ограничения, вызываемые тремя метильными группами, приобретает большую относительную активность сравнительно с ОП и опережает ее в ряду (Б). Об усилении катионной функции катализатора в данном случае свидетельствует тот факт, что при снижении в катализаторе содержания ацетилацетона уменьшается характеристическая вязкость сополимеров ЭХГ с ОЭ: на катализаторе II (0,5 М ацетилацетона)  $[\eta] = -3,5 \text{ дL/g}$ , а на катализаторе I (0,1 М ацетилацетона)  $[\eta] = 1,8 \text{ дL/g}$  (в ТГФ, 25°).

\* В скобках указаны значения основностей окисей по  $\Delta v$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) сдвигу полосы поглощения ИК-спектра смеси данной окиси с дейтерометанолом.

Таблица 1

Константы сополимеризации ЭХГ ( $M_1$ ) с ОЭ, ОП, ОТМЭ и относительная реакционная способность окисей ( $1/r_1$ )

$M_2$	$r_1$	$r_2$	$1/r_1$
ОЭ	$0,055 \pm 0,006$	$3,76 \pm 0,4$	18,19
ОТМЭ	$0,11 \pm 0,02$	$2,42 \pm 0,4$	9,09
ОП	$0,12 \pm 0,03$	$3,88 \pm 1,1$	8,33

Таблица 2

Ряды активности мономеров при сополимеризации и константы скорости реакций гомополимеризации на катализаторе с различным содержанием ацетилацетона

Катали- затор, №	Состав катали- тического комп- лекса ТЭА:эфир: : $H_2O$ : ацетил- ацетон (мол.)	Ряды активности при сополимеризации	$k \cdot 10^{-4}$ , мин $^{-1}$ (гомополимеризация)			
			ОЭ	ОП	ЭХГ	ОТМЭ
I	1,0:2,5:0,75:0,1	ОЭ > ОТМЭ > ОП > ЭХГ	53	28	12,4	0,8
II	1,0:2,5:0,75:0,5	ОЭ > ОП > ОТМЭ > ЭХГ	35	10,6	1,5	0,5

На рис. 2 представлены кривые, характеризующие скорости гомополимеризации окисей. Мономеры по скоростям при гомополимеризации расположены в ряд, соответствующий увеличению размера заместителя: ОЭ > ОП > ЭХГ > ОТМЭ. Ряд активности окисей при гомополимеризации на каталитической системе с меньшим содержанием ацетилацетона остался таким же, каким он был ранее на каталитической системе стандартного состава [1]. Однако скорость гомополимеризации каждого из мономеров на катализаторе с 0,1 M ацетилацетона (в начальной стадии процесса) несколько возросла. Это следует из сравнения констант скоростей реакций гомополимеризации окисей на катализаторах с различным содержанием ацетилацетона, приведенных в табл. 2\*.

Увеличение скоростей гомополимеризации на катализаторе I может быть связано не только с уменьшением стерических препятствий, но также с увеличением вклада в общий процесс доли реакции, протекающей по катионному механизму и характеризующейся большей скоростью, что должно способствовать повышению общей скорости полимеризации.

Следует отметить, что увеличение скоростей гомополимеризации мономеров с уменьшением содержания ацетилацетона в катализаторе характерно только для начальной стадии полимеризации. Аналогичная картина показана в работе [4]. В дальнейшем по мере увеличения глубины превращения картина может измениться, в частности для ОП. Как было показано в работе [5], при увеличении степени конверсии скорость полимеризации повышается при возрастании содержания ацетилацетона в катализаторе.

Сопоставление рядов активности окисей, полученных при сополимеризации и при гомополимеризации на каталитических системах с различным содержанием ацетилацетона, позволяет отметить следующее: изменился лишь ряд активности мономеров при сополимеризации, ряд активности при гомополимеризации остался прежним. Это свидетельствует о том, что ряд активности мономеров при сополимеризации отражает их активность лишь на стадии присоединения мономера к комплексу; на этой стадии проявляется конкурирующее влияние двух факторов — по-

\* Значения  $k$  для процесса гомополимеризации на каталитической системе с содержанием ацетилацетона 0,5 M взяты из работы [1], на системе с содержанием ацетилацетона 0,1 M рассчитаны так же, как и в работе [1].

лярного и стерического, от того, какой из них в данной реакции превалирует и будет зависеть активность мономеров [6]. На второй стадии — внедрения — в обоих случаях проявляется влияние главным образом стерического фактора. Это следует из рядов активности при гомополимеризации (характер их не меняется).

Результаты настоящей работы, а также данные, полученные ранее [1], указывают, что характер изменения относительных активностей окисей при сополимеризации под влиянием ионно-координационного катализатора очень специфичен и зависит от состава каталитической системы.

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

Поступила в редакцию  
16 VI 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Соколова, Ю. А. Горин, Г. С. Солововникова, Е. М. Анисимова, Высокомолек. соед., Б18, 232, 1976.
2. E. I. Vandenberg, J. Polymer Sci., 7, A-1, 525, 1969.
3. Ю. А. Горин, С. Г. Соколова, Г. С. Солововникова, А. К. Пантелеева, Высокомолек. соед., Б17, 135, 1975.
4. M. Dimonie, I. Gavat, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Budapest, v. 1, 1969, p. 249.
5. Э. И. Родина, Н. А. Силина, Ю. А. Горин, Высокомолек. соед., Б19, 834, 1977.
6. Д. Фурукава, Т. Саегуса, Полимеризация альдегидов и окисей, «Мир», 1965.

УДК 541.64:539.2:547.458.81

#### СТРУКТУРА БИКОМПОНЕНТНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Капуцкий Ф. Н., Герт Е. В., Савицкая Т. А.,  
Гриншпан Д. Д.

Найденные в последние годы новые растворители целлюлозы [1], представляющие сочетание аprotонных полярных жидкостей с небольшим количеством четырехокиси азота, оказались пригодными для переработки в волокна и пленки как самой целлюлозы [2—4], так и ее смесей с рядом синтетических и искусственных полимеров [5]. Это открывает новый путь получения полимерных композиций на основе целлюлозы и синтетических полимеров.

В данном сообщении приводятся результаты рентгенофазового и электронно-микроскопического анализа бикомпонентных пленок, полученных из совместных растворов целлюлозы и полиметилметакрилата (ПММА). Рассматриваемая система интересна и тем, что в литературе [6] имеются данные о способности близкой ей системы нитроцеллюлоза — ПММА образовывать однофазную смесь.

Однородные прозрачные пленки целлюлозы ( $M=90\,700$ ) и ее смесей с ПММА ( $M\sim 100\,000$ ) получали из 4—5%-ных растворов в этилацетате, содержащем 7—9 об.% жидкой четырехокиси азота. Совместные растворы при стоянии в течение нескольких месяцев не проявляли видимых признаков расслаивания. Формование пленок проводили при комнатной температуре посредством испарения растворителя из тонкого слоя раствора, нанесенного на стеклянную поверхность.

Рентгенограммы получали на приборе УРС-1,0 (CuK $\alpha$ -излучение, Ni-фильтр), оснащенном камерой РКСО-2. Толщина препарата, условия съемки и проявления фоторентгенограмм во всех случаях были идентичными.