

ния, которые в точности повторяют картину, наблюдавшуюся в случае 1,3-бутадиена (рис. 1) и изопрена (рис. 3, б). В то же время в отличие от этилтитантихлорида ИК-спектр $TiCl_4$ при взаимодействии с мономером не подвергается каким-либо заметным изменениям.

Таким образом, изменения в спектре этилтитантихлорида, по-видимому, непосредственно не связаны с возникновением активных центров катионной полимеризации, а вызваны превращениями самого титанорганического соединения, происходящими одновременно с полимеризацией мономера. Изменения в спектре $EtTiCl_3$ (рис. 1, 3) заставляют прежде всего предположить, что часть $EtTiCl_3$ переходит в $TiCl_4$ (появление интенсивной полосы при 500 см^{-1}). Полоса валентных колебаний $\nu_{(t_1-c_1)} TiCl_3$ ($\sim 289 \text{ см}^{-1}$) [9] на этой стадии реакции не наблюдается, т. е. зарегистрированные нами превращения не есть просто распад связи $Ti-C$ с образованием $TiCl_3$. Кроме того, косвенным подтверждением сохранения связи $Ti-C$ в титанорганическом соединении является наличие в ИК-спектре системы $EtTiCl_3$ — мономер полосы 1115 см^{-1} (рис. 2, 4, 5), которая, как отмечалось нами ранее [3], принадлежит к валентным колебаниям $C-C$ в этильной группе $EtTiCl_3$, связанной с атомом титана. Эта полоса отсутствует в спектре полизобутилена, синтезированного на кристаллической поверхности $TiCl_4$ (рис. 5, в).

Вместе с тем сложность контура полосы (рис. 1, 3) 500 см^{-1} и присутствие полос при 440 и 380 см^{-1} указывает на существование в системе еще одного соединения наряду с $TiCl_4$. Наличие полос поглощения в областях 550 , 462 , 427 и 396 см^{-1} в спектре $(CH_3)_2TiCl_2$ [10] позволяет предположить, что второе соединение, образующееся из $EtTiCl_3$ — это Et_2TiCl_2 , т. е. в нашем случае, возможно, имеет место диспропорционирование по схеме



Вероятно, эта реакция проходит за счет отвода тепла полимеризации по кристаллической решетке. Следует отметить, что в растворе до сих пор не удавалось получить Et_2TiCl_2 из-за его чрезвычайно низкой стабильности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Beerman C., Bestian H. Angew. Chemie, 1959, v. 71, № 19, p. 618.
2. Boor J. Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization. N. Y.: Academic Press, 1979, p. 262.
3. Иконицкий И. В., Бузина Н. А., Бреслер Л. С. Ж. прикл. спектроскопии, 1981, т. 35, № 6, с. 1005.
4. Иванова В. П., Бреслер Л. С., Долгоплоск Б. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2742.
5. Gaylord N. G., Kössler I., Stolka M., Vodehnal J. J. Polymer Sci. A, 1964, v. 2, № 9, p. 3969.
6. Kössler I., Vodehnal J., Stolka M. J. Polymer Sci. C, 1967, v. 17, № 16, p. 1311.
7. Штолка М., Воденал Г., Кесслер И. Химия и технология полимеров, 1965, № 8, с. 80.
8. Bacskai R., Laporte S. J. J. Polymer Sci. A, 1963, v. 1, № 6, p. 2225.
9. Clark R. J. H. Spectrochim. acta, 1965, v. 21, № 5, p. 955.
10. Gray A. P., Callear A. B., Edgecombe F. H. C. Canad. J. Chem., 1963, v. 41, № 6, p. 1511.

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

Поступила в редакцию
3.XI.1981

УДК 541.64:547.759.32

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ И СОСТАВ — СВОЙСТВО СМЕСИ ЖЕЛАТИНА — ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ

Хомутов Л. И., Лашек Н. А., Микульский Г. Ф.

Фазовые диаграммы смеси полимеров получены для ограниченного числа систем, причем имеющиеся диаграммы относятся в основном к смеси жидкость — жидкость, т. е. к диаграммам взаимной растворимости

аморфных полимеров. Чаще всего встречаются данные по зависимости предела расслаивания от температуры в узкой области составов и температур [1]. Экспериментальная диаграмма состояния для смеси кристаллизующихся полимеров в литературе нами не найдена.

Для получения диаграммы состояния двух кристаллизующихся полимеров желатины и ПВС воспользовались широко применяемым для этой цели методом ДТА. Исследуемые образцы готовили в виде пленок.

В качестве образцов служили: желатина марки «фото» Казанского завода, очищенная по Лебу; ПВС марки 5/3 ГОСТ 10779-69, содержащий менее 3% ацетильных групп с $M_w = 4 \cdot 10^4$. Пленки отливали из 5%-ных водных растворов желатины и ПВС и их смесей на подложках из оргстекла и стекла. Смеси растворов желатины и ПВС получали из горячих свежеприготовленных 5%-ных растворов методом встречных концентраций.

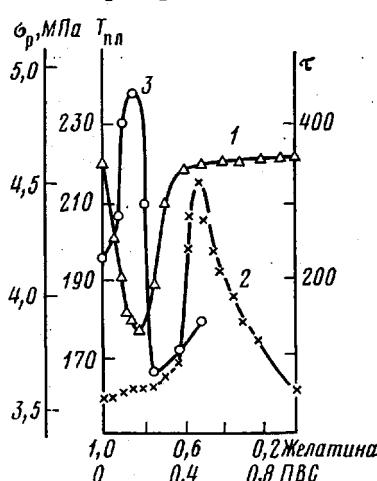
Желатина растворялась при 60° в течение 1 ч, ПВС (после предварительного на- бухания в течение 1 сут) – в течение 2 ч при 90°.

Пленки сушили на воздухе 2 сут, а затем 1 сут в вакууме при комнатной температуре.

Кривые ДТА получали на низкочастотном температурном регистраторе НТР-75 в интервале температур 20–400°, при скорости нагревания 10 град/мин. За температуру плавления принимали положение эндотермического пика.

Ошибка в определении температуры плавления составляла $\pm 2^\circ$. Перед снятием кривых ДТА измеряли мутность пленок на спектрофотометре СФ-26 при длине волны 400 нм. Предел прочности пленок определяли на разрывной машине 2001 Р-0,5 при скорости деформации 10 мм/мин при 20°. Значения предела прочности находили как среднее арифметическое из 10–15 измерений, ошибка составляла 5%. Толщина пленок 45–50 мкм.

На рисунке (кривая 1) приведены температуры плавления пленок желатины, ПВС и их смесей. Для желатины и ПВС они равны 220°, что согласуется с лит. данными [2, 3]. Общий вид диаграммы характерен для двух кристаллизующихся веществ, в частности кристаллизующихся полимеров [4], с ярко выраженной эвтектической точкой и кривыми ликвидуса. Эвтектическая температура лежит при 175°, состав эвтектики желатина: ПВС отвечает 0,8:0,2. Таким образом, наблюдается значительное падение температуры плавления желатины при добавлении в нее ПВС. В противоположность этому добавление желатины к ПВС не оказывается на температуре плавления вплоть до соотношения 0,5:0,5. Важно отметить, что при этом соотношении наблюдается максимум мутности и значительный разброс в параллельных измерениях ($\sim 30\%$). Это может свидетельствовать об обращении фаз и большой неоднородности пленки.



Зависимость температуры плавления $T_{пл}$ (1), мутности τ (2) и предела прочности σ_p (3) пленок желатина – ПВС от состава смеси

Эвтектическая точка, как известно, соответствует равновесию между жидким раствором или, в нашем случае, расплавом и двумя кристаллическими фазами. Наличие этих кристаллических фаз было подтверждено изучением дифрактограмм пленок разного состава при 20°. При всех изученных составах желатины и ПВС были обнаружены характерные дифракционные максимумы для ПВС $2\theta = 19,3^\circ$ и для желатины $2\theta = 8,0^\circ$.

Интересным представляется сравнение диаграммы состояния с диаграммой состав – свойство. В качестве характеристик свойств были выбраны предел прочности и мутность пленок. Максимум прочности соответствует эвтектике, что вполне понятно, если учитывать, что эвтектический состав должен обладать наиболее однородной структурой. Об этом свидетельствует изменение мутности пленок с составом.

Она незначительно возрастает с увеличением концентрации ПВС вплоть до состава желатина: ПВС=0,6; 0,4, и лишь после этого наблюдается резкий скачок мутности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. 304 с.
2. Yannas I. V. J. Macromolec. Sci., 1972, v. 7, № 1, p. 49.
3. Tibbs R. J. Polymer Sci. A., 1965, v. 3, № 12, p. 4181.
4. Папков С. П. Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974. 255 с.

Научно-исследовательский институт
химии при Саратовском государственном
университете

Поступила в редакцию
16.XI.1981

УДК 541.64:543.422.4:547.422-31

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ПОЛИИЗОБУТИЛАЛЮМОКСАНЫ — АЦЕТИЛАЦЕТОНАТ ЦИНКА, ПРИМЕНЯЕМОЙ ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ α -ОКИСЕЙ ОЛЕФИНОВ

Силина Н. А., Родина Э. И., Горин Ю. А.,
Иконицкий И. В., Марасанова Н. Н.

Для синтеза каучукоподобных полимеров на основе α -окисей олефинов используют катализитические системы, содержащие продукты неполного гидролиза алюминийалкилов — поликалкиалюмооксаны, модифицированные ацетилацетоном [1, 2].

Ранее нами с помощью ИК-спектров поглощения было изучено взаимодействие системы триизобутилалюминий (ТИБА) — H_2O — ацетилацетон и показано образование ацетилацетонатов поликалкиалюмооксанов [3]. В литературе имеются сведения о том, что кроме указанных монометаллических систем высокую активность в процессе полимеризации α -окисей олефинов имеют катализаторы, содержащие наряду с алюминийорганическими соединениями или поликалкиалюмооксантами на их основе ацетилацетонаты различных металлов [4—6]. По литературным данным, наиболее активной является биметаллическая система ТИБА — H_2O — ацетилацетонат цинка $Zn(acac)_2$ [7].

Цель настоящей работы — изучение методом ИК-спектроскопии взаимодействия компонентов этой системы для выяснения возможной структуры получаемого катализатора и установление его оптимального состава в процессе полимеризации окиси пропилена (ОП).

Синтез $Zn(acac)_2$ проводили по методике работы [8], т. пл. 139°. Элементный анализ продукта синтеза: найдено, %: C 45,7; H 5,8; вычислено, %: C 45,6; H 5,4.

Поликалкиалюмооксаны получали путем неполного гидролиза раствора ТИБА в толуоле. Катализитические комплексы готовили путем смешения толуольных растворов поликалкиалюмооксанов и ацетилацетоната цинка при 0° и интенсивном перемешивании. Приготовленные растворы доводили до комнатной температуры. Все операции, связанные с использованием металлоорганических соединений, проводили в атмосфере аргона. ИК-спектры поглощения комплексов снимали в области 4000—300 cm^{-1} в стандартных жидкостных герметичных кюветах с толщиной поглащающего слоя $d=0,15$ мм на спектрофотометре «Perkin — Elmer» модели 577. Поглощение толуола компенсировали кюветой сравнения переменной толщины. Полимеризацию ОП проводили в дилатометрах по методике работы [9]. Характеристическую вязкость определяли в растворе в толуоле при 20°.

Обменная реакция между AlR_3 и неорганическими солями цинка известна как метод получения органических соединений цинка [10]. Способность $Al(C_2H_5)_3$ обменивать этильные радикалы на ацетилацетонатные