

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].

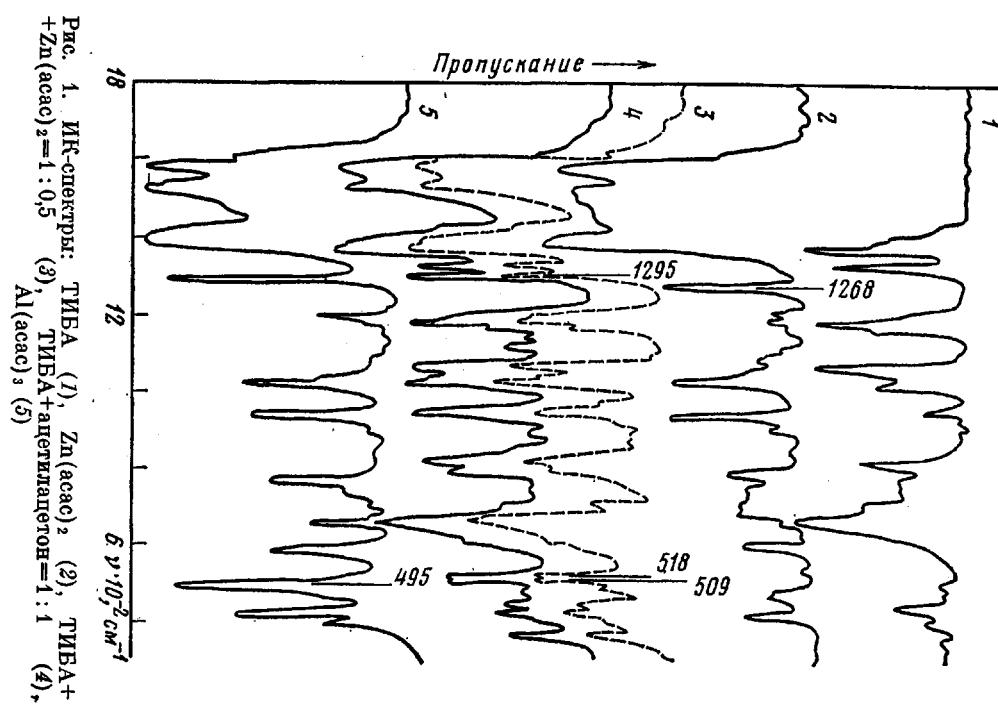
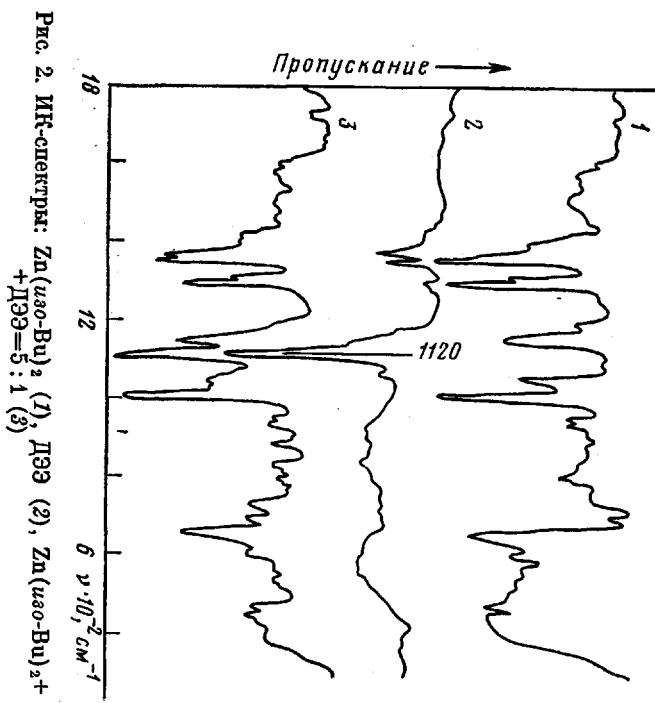
Ранее нами с помощью ИК-спектров поглощения было изучено взаимодействие системы триизобутилалюминий (ТИБА) — H_2O — ацетилацетон и показано образование ацетилацетонатов поликалкиалюмооксанов [3]. В литературе имеются сведения о том, что кроме указанных монометаллических систем высокую активность в процессе 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 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ [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 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 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 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ обменивать этильные радикалы на ацетилацетонатные



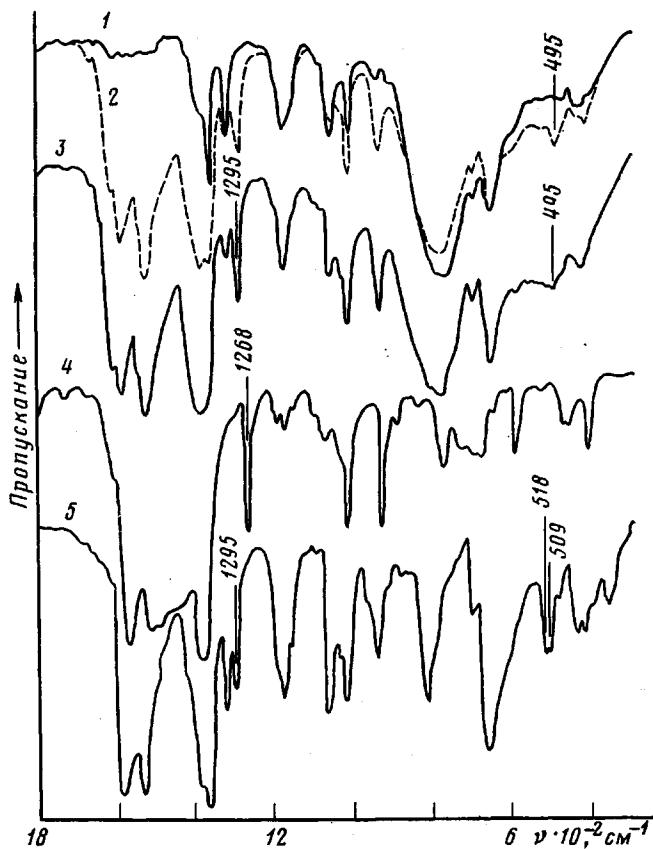


Рис. 3. ИК-спектры: ТИБА+ H_2O =1:1 (1), ТИБА+ H_2O + $\text{Zn}(\text{acac})_2$ =1:1:0,25 (2), ТИБА+ H_2O +ацетилацетон=1:1:0,5 (3), $\text{Zn}(\text{acac})_2$ (4), ТИБА+ $\text{Zn}(\text{acac})_2$ =1:0,25 (5)

лиганды при взаимодействии с $\text{Al}(\text{acac})_3$ и $\text{Co}(\text{acac})_3$ показана в работах [11, 12]. Нами было установлено, что аналогичная реакция имеет место при взаимодействии ТИБА с $\text{Zn}(\text{acac})_2$ (рис. 1). Действительно, анализ ИК-спектра продукта взаимодействия $\text{Al}(\text{изо-Ви})_3$ и $\text{Zn}(\text{acac})_2$ (рис. 1, кривая 3) приводит к заключению, что полосы поглощения, характерные для $\text{Zn}(\text{acac})_2$ (кривая 2), в нем отсутствуют. Наиболее отчетливо это иллюстрируется на примере полосы 1268 см^{-1} , соответствующей суммарному колебанию ν_2 в хелатном кольце $\text{Zn}(\text{acac})_2\text{v}(\text{C}-\text{C})+\text{v}(\text{C}-\text{CH}_3)$, поскольку область $1300-1200 \text{ см}^{-1}$ свободна от перекрывания с полосами ТИБА (кривая 1). Вместо полосы 1268 см^{-1} в спектре продукта взаимодействия появляется полоса 1295 см^{-1} , отвечающая тому же колебанию ν_2 в хелатном кольце, но у атома Al [13]. Кроме того, в ИК-спектре продукта реакции (рис. 1, кривая 3) обнаруживаются две новые полосы 518 и 509 см^{-1} , которые по аналогии с работой [13] можно приписать $\text{Al}-\text{O}$ -валентному колебанию ν_5 ацетилацетоната алюминия. Дополнительным подтверждением наличия реакции обмена в нашем случае является идентичность ИК-спектра поглощения изучаемого продукта со спектром эквимольной смеси ТИБА — ацетилацетон (кривая 4). Известно, что при таком соотношении компонентов образуется $\text{R}_2\text{Al}(\text{acac})$ [14].

В результате обменной реакции в системе возникает $\text{Zn}(\text{изо-Ви})_2$. ИК-спектр $\text{Zn}(\text{изо-Ви})_2$, выделенного путем отгонки под вакуумом, представлен на рис. 2, кривая 1. Анализ спектра показал его полное совпадение с литературными данными [15].

На основании изложенного мы предположили, что полиалкилалюмо-

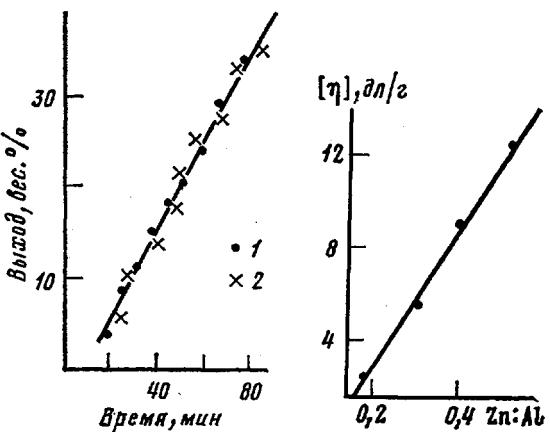


Рис. 4

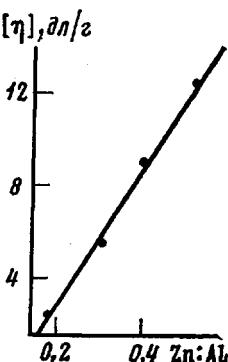


Рис. 6

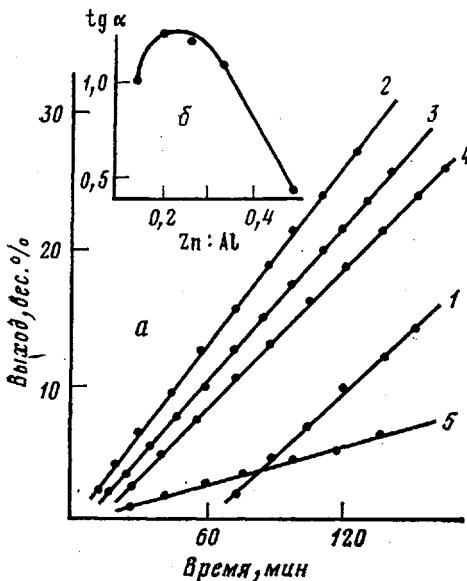


Рис. 5

Рис. 4. Полимеризация ОП катализитической системой ТИБА – H_2O – ацетилацетон (1 : 1 : 0,5) без $\text{Zn}(\text{изо-}\text{Bu})_2$ (1) и с добавкой $\text{Zn}(\text{изо-}\text{Bu})_2$ 0,028 моль/л (2). Начальная концентрация мономера $[\text{M}]_0 = 1,41$ моль/л. Начальная концентрация катализитического комплекса $I_0 = 0,028$ моль/л; 35°

Рис. 5. Влияние соотношения $\text{Zn}(\text{acac})_2 : \text{Al}$ в катализитическом комплексе на зависимость выхода полимера от времени (а) и скорость полимеризации ОП (б). $M_{\text{ПДА}} = 1250$. $[\text{M}]_0 = 1,41$ моль; $[I]_0 = 0,028$ моль/л; 35° . $\text{Zn}(\text{acac})_2 : \text{Al} = 0,15$ (1); 0,20 (2); 0,25 (3); 0,33 (4); 0,50 (5)

Рис. 6. Влияние соотношения $\text{Zn}(\text{acac})_2 : \text{Al}$ в комплексе на характеристическую вязкость полимеров

ксаны (ПАА), в нашем случае полиизобутилалюмоксаны, формирующиеся в результате неполного гидролиза ТИБА, могут вступать в реакцию обмена с добавленным $\text{Zn}(\text{acac})_2$ с образованием ацетилацетонатов полиалкилалюмоксанов и выделением $\text{Zn}(\text{изо-}\text{Bu})_2$. Для проверки этого предположения был синтезирован ПАА. К раствору ПАА в толуоле при перемешивании был добавлен раствор $\text{Zn}(\text{acac})_2$ в количестве 0,25 моля $\text{Zn}(\text{acac})_2$ на 1 моль Al.

Спектр полиалкилалюмоксана (рис. 3, кривая 1) содержит характерное для ПАА интенсивное поглощение в области $850 - 700 \text{ см}^{-1}$, принадлежащее Al—O—Al валентным колебаниям и в точности соответствует ИК-спектру ПАА, полученному нами ранее [3].

Добавление $\text{Zn}(\text{acac})_2$ к предварительно сформированному ПАА приводит к образованию продукта, ИК-спектр которого представлен на рис. 3 (кривая 2). Рассмотрение спектра показывает, что взаимодействие вызывает изменения, аналогичные случаю ТИБА — $\text{Zn}(\text{acac})_2$. В ИК-спектре исчезают полосы, принадлежащие $\text{Zn}(\text{acac})_2$ и возникает полоса 1295 см^{-1} , характерная для ацетилацетоната Al. Кроме того, ИК-спектр продукта

(рис. 3, кривая 2) совпадает со спектром соединения, полученного в результате взаимодействия ПАА с ацетилацетоном (рис. 3, кривая 3).

Следует отметить, что в ИК-спектре системы ТИБА — $Zn(acac)_2 = 1 : 0,5$ в области Al—O валентных колебаний в хелатном кольце наблюдалась две полосы: 518 и 509 см^{-1} (рис. 1, кривая 3). В то же время в изучаемой нами системе ПАА — $Zn(acac)_2$ появляется лишь одна полоса 495 см^{-1} (рис. 3, кривая 2). Вероятно, наблюдаемое явление связано с чувствительностью ν_{Al-O} колебания к лигандному окружению атома Al полиалкилалюмоксановой цепи и указывает на образование в системе ПАА — $Zn(acac)_2$ хелатированных фрагментов, отличающихся от фрагментов системы ТИБА — $Zn(acac)_2$.

Такое предположение основывается на сопоставлении ИК-спектров хелатных производных ТИБА, содержащих различное число хелатных лигандов. Например, в ИК-спектре $Al(acac)_3$ (рис. 1, кривая 5) в области ν_{Al-O} хелатного кольца проявляется полоса 495 см^{-1} , а в случае $R_2Al(acac)$ при соотношении ТИБА : ацетилацетон = 1 : 1 две полосы 518 и 509 см^{-1} (рис. 1, кривая 4).

Хелатированные полиизобутилалюмоксаны, по данным ИК-спектроскопии, — устойчивые при комнатной температуре соединения, что хорошо согласуется с результатами работы [16].

С целью выяснения влияния $Zn(iso-Bu)_2$ на процесс полимеризации изучали кинетику полимеризации ОП под действием катализатора ТИБА — H_2O — ацетилацетон = 1 : 1 : 0,5 с добавлением $Zn(iso-Bu)_2$ (рис. 4).

Введение $Zn(iso-Bu)_2$ в систему ТИБА — H_2O — ацетилацетон в количестве, эквивалентном содержанию $Zn(acac)_2$ в системе ПАА — $Zn(acac)_2$ ($Zn : Al = 0,25$), практически не влияет на скорость полимеризации. По-видимому, $Zn(iso-Bu)_2$ находится в свободном или слабо связанным состоянии. Об этом свидетельствует, во-первых, возможность легкого удаления его из реакционной смеси вакуумированием при комнатной температуре, и, во-вторых, сравнительно слабая акцепторная способность $Zn(iso-Bu)_2$, поскольку даже с таким достаточно высокоосновным эфиром, как диэтиловый (ДЭЭ), он не проявляет донорно-акцепторного взаимодействия (рис. 2). В ИК-спектре системы $Zn(iso-Bu)_2$ — ДЭЭ отсутствуют полосы, принадлежащие координационно-связанному эфиру.

Основные закономерности полимеризации ОП на катализитической системе ПАА — $Zn(acac)_2$ аналогичны наблюдавшимся ранее для системы $Al(iso-Bu)_3$ — H_2O — ацетилацетон [9]. Зависимость скорости полимеризации от отношения $Zn(acac)_2 : Al$ для полиалкилалюмоксанов с одинаковой ММ носит экстремальный характер. Оптимальным является отношение $Zn(acac)_2 : Al = 0,2 — 0,25$ (рис. 5).

Характеристическая вязкость $[\eta]$ полимеров ОП увеличивается с возрастанием соотношения $Zn(acac)_2 : Al$ (рис. 6).

Таким образом, полученные результаты позволяют рассматривать катализитическую систему ПАА — $Zn(acac)_2$ как частный случай катализаторов Вандерберга [2]. Основу катализаторов в том и в другом случае составляют хелатированные полиалкилалюмоксаны.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Vandenberg E. I., Robinson A. E. Pat. 3135705 (USA).—Printed in Chem. Abstrs., 1963, v. 58, № 11, 11489b; Vandenberg E. I. Pat. 3158580 (USA).—Printed in Off. Gaz., 1964, v. 4, 1229.
2. Vandenberg E. I. J. Polymer Sci. A-1, 1969, v. 7, № 2, p. 525.
3. Иконицкий И. В., Марасанова Н. Н., Горин Ю. А., Соколова С. Г., Венцеславская К. К. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2292.
4. Kambara S., Hatano M., Sakaguchi K. J. Polymer Sci., 1961, v. 51, № 156, p. 510.
5. Hsieh H. L. Pat. 3483135 (USA).—Опубл. РЖХим., 1971, 1C255П.
6. Hsieh H. L. Pat. 3468860 (USA).—Опубл. РЖХим., 1970, 19C255П.
7. Hsieh H. L. J. Appl. Polymer Sci., 1971, v. 15, № 10, p. 2425.
8. Matthews J., Wood L. Pat. 3474464 (USA).—Опубл. РЖХим., 1970, 19Н102П.

9. Родина Э. И., Силина Н. А., Горин Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 11, с. 834.
10. Захаркин Л. И., Охлобыстин О. Ю. Ж. орган. химии, 1961, т. 31, № 11, с. 3662.
11. Kroll W. R., Naegele W. J. Organometal. Chem., 1969, v. 19, № 2, p. 439.
12. Ратовский Г. В., Дмитриева Т. В., Ниндакова Л. О., Шмидт Ф. К. Коорд. химия, 1980, т. 6, № 1, с. 61.
13. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1968, с. 294.
14. Pasynkiewicz S., Dowbor K. J. Organometal. Chem., 1972, v. 43, № 1, p. 75.
15. Thiele K. H., Heinrich M., Brüser W., Schröder S. Z. anorgan. und allgem. Chem., 1977, v. 432, № 1, p. 221.
16. Pietrzykowski A., Pasynkiewicz S., Wolinska A. J. Organometal. Chem., 1980, v. 201, № 1, p. 89.

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

Поступила в редакцию
1.XII.1981

УДК 541.64:539.2:547.458.82

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДЛИТЕЛЬНОСТИ ОТЖИГА НА НАДМОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ ТРИАЦЕТАЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Султанов Н. С.

Ранее нами было показано, что отжиг (пиролиз) в области 160—250° приводит к образованию четкого малоуглового рефлекса на рентгенограммах триацетата (ТАЦ), нитроацетата (НЦ) и диацетата (ДАЦ) целлюлозы [1, 2]. Появление и изменение малоугловых рефлексов при пиролизе гидратцеллюлозы обнаружено в работах [3, 4]. Уделяя особое внимание условию возникновения дискретного малоуглового рефлекса, в цитируемых работах [1—4] не было изучено изменение надмолекулярной организации в условиях продолжительного отжига (пиролиза).

Целью настоящей работы является температурно-временное исследование структуры ТАЦ.

Образцы для исследования готовили следующим образом. Промыщенную фототехническую пленку марки РМ-1 толщиной 0,3 мм одноосно ориентировали при температуре 110° на 75%, далее образцы подвергали пиролизу. Перед измерением образцы выдерживали в кипящей воде 0,5—1 ч с целью выявления четкого малоуглового рефлекса [1, 2].

Опыты были проведены при комнатной температуре на установках КРМ-1 и УРС-50И с использованием Си K_{α} -излучения, фильтрованного никелем.

На рис. 1 показано распределение интенсивности малоуглового рефлекса для образцов из ТАЦ, отожженных при различных температурах в течение 6 ч. Как видно, в области 180—250° изменение интенсивности рефлекса в максимуме I_m проходит через максимум. Большой период d в указанной области температур (d однозначно связан с угловым положением максимума рефлекса Φ_m) практически остается неизменным, за исключением $T=260^\circ$, при которой наблюдается его уменьшение.

На рис. 2 представлено изменение распределения интенсивности малоуглового рефлекса в зависимости от продолжительности пиролиза t при 240°. Видно, что при $t=0,5$ ч на рентгенограмме появляется четкий малоугловой рефлекс с периодом 220 Å, а с ростом времени пиролиза наблюдается уменьшение I_m и смещение положения максимума рефлекса в сторону больших углов. Аналогичные опыты были проведены и при других температурах. На рис. 3, а, б приведены характерные кривые температурно-временной зависимости d и I_m , откуда видно, что при $T \geq 240^\circ$ с ростом t наблюдается уменьшение I_m , а в области 200—230° зависимость $I_m=f(t)$ имеет экстремальный характер. Во всех областях исследованных температур с ростом t наблюдается падение d (рис. 3, б).