

конформации полимерных радикалов в зависимости от природы реакционной среды установлено недавно в работе [4] методом ЭПР-спектроскопии.

Положение максимума на кривой зависимости общей скорости реакции от концентрации хлористого кальция зависит от природы растворителя. Естественно, что в более хороших растворителях (таких как формамид или ДМСО) «высаливающий» эффект хлористого кальция должен наблюдаться при более высоких концентрациях соли, чем в плохих растворителях (*N*-метилпирролидон), что и наблюдается в действительности (рис. 2).

Совершенно иную картину наблюдали при полимеризации *N*-трет-бутилакриламида: добавление хлористого кальция даже при самых малых концентрациях ($[CaCl_2]=0,04$ моль/л) приводило к заметному уменьшению скорости гомогенной полимеризации этого мономера в *N*-метилпирролидоне. Полученные нами ранее данные о спектрах ПМР акриламида в присутствии солей, а также результаты кинетических исследований со всей очевидностью указывают на образование комплекса между амидной группой акриламида (а также метакриламида) и солью. Образование такого комплекса должно приводить к увеличению реакционной способности полимерных радикалов, что и обусловливает наблюдаемое при малых концентрациях соли возрастание общей скорости полимеризации этих мономеров, а также, как показано в работе [2] для акриламида, константы скорости реакции роста цепей. Однако наличие массивного трет-бутильного заместителя при атоме азота в *N*-трет-бутилакриламиде должно значительно затруднять, если не предотвращать полностью, образование такого рода комплекса. Поэтому добавление хлористого кальция оказывает на полимеризацию этого мономера лишь «высаливающий» эффект, сопровождающийся уменьшением общей скорости реакции.

Более подробно результаты исследования полимеризации *N*-трет-бутилакриламида в присутствии некоторых солей, представляющих собой кислоты Льюиса, будут представлены в следующей публикации.

Таким образом, полученные в данной работе результаты еще раз подтвердили представления о роли комплексообразования по амидной группе при полимеризации акриламида в присутствии кислот Льюиса в неорганических растворителях, высказанные нами ранее.

ЛИТЕРАТУРА

1. Громов В. Ф., Хомиковский П. М. Успехи химии, 1979, т. 48, № 11, с. 1943.
2. Османов Т. О., Громов В. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 668.
3. Османов Т. О., Громов В. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д. Докл. АН СССР, 1978, т. 240, № 4, с. 910.
4. Kamachi M. Polymer J., 1981, v. 13, № 10, p. 919.

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

Поступила в редакцию
26.II.1982

УДК 541.64 : 547.256.2

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АЛЮМИНИЙАЛКИЛА НА АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ НАТРИЙ-АЛЮМИНИЕВЫХ ИНИЦИATOROV

Кристалльный Э. В., Золотарев В. Л., Нахманович Б. И.,
Басова Р. В., Аносов В. И., Арест-Якубович А. А.

Недавно были описаны комплексные натрий-алюминийорганические инициаторы, позволяющие получать высокомолекулярные полимеры бутидиона в гомогенных условиях в малополярных средах [1, 2]. При дальнейшем исследовании этих инициаторов нами было обнаружено, что их

активность существенно зависит от природы алюминиевого компонента.

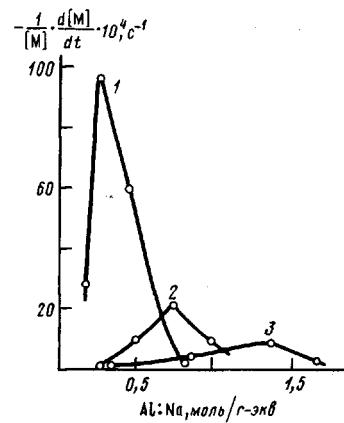
Изученные инициаторы состояли из триалкилалюминия и динатриевого олигомера α -метилстирола (НМС), полученного в среде 4,4-диметилдиоксана-1,3 (ДМД). Методики очистки реагентов и проведения опытов описаны в работах [2, 3]. Применявшиеся алюминийалкилы подвергали перегонке в высоком вакууме; содержание основной примеси (диалкилалюминийгидрида) составляло 0,2 (триэтилалюминий (ТЭА)); 11,8 (триизобутилалюминий (ТИБА)); 12,2 мол. % (три-*n*-октилалюминий (ТОА)) (анализ методом ГЖХ). Полимеризацию проводили в среде толуола; доля вносимого с инициатором электронодонора (ДМД) составляла 2–4 об. %.

Полученные результаты представлены в таблице. На всех исследованных инициаторах полимеризация протекает с количественным выходом (как было показано ранее [3], в отсутствие алюминийалкила полимеризация в тех же условиях прекращается при конверсии 10–15 % вследствие обрыва на ДМД). Величины средневязкостной ММ в целом близки к расчетным (рассчитанным на исходное количество НМС); микроструктура полимеров не зависит от природы алюминийалкила (содержание 1,2-звеньев составляет 72–76 %).

Для всех натрий-алюминийорганических инициаторов характерно, что зависимость скорости полимеризации от соотношения компонентов инициатора имеет форму кривой с максимумом (рисунок). Это показывает, что в результате реакции между НМС и алюминийалкилами в зависимости от соотношения компонентов образуется не менее двух продуктов: активные комплексы, образующиеся при отношении Al:Na ниже оптимального, в присутствии избытка AlR₃, переходят в неактивные продукты. Последнее подтверждается и визуальными наблюдениями: при добавлении AlR₃ до отношения Al:Na~2 моль/г-экв раствор НМС обесцвечивается. Из рисунка видно, что величина максимальной скорости и соотношение компонентов, при котором достигается максимум активности, резко зависят

Полимеризация бутадиена на инициаторе НМС – AlR₃ – ДМД в толуоле при 30°

([M]₀ = 3 моль/л, c_{Na} = 6 · 10⁻³ г-экв/л)



Зависимость активности инициатора НМС – AlR₃ от соотношения компонентов при 30°. [НМС] = 6 · 10⁻³ г-экв/л (по активному центру): 1 – AlEt₃, 2 – Al(*i*-Bu)₃, 3 – Al(*n*-Oct)₃

AlR ₃	Al : Na, моль/г-экв	– $\frac{1}{[M]} \cdot \frac{d[M]}{dt} \cdot 10^4$, с ⁻¹	M · 10 ³	
			$\bar{M}_{\text{расч}}$	\bar{M}_v
ТЭА	0,17	27	63	68
	0,26	96	44	34
	0,46	60	56	75
	0,82	2,1	64	102
ТИБА	0,25	0,73 *	51	56
	0,5	10	42	36
	0,75	22	69	100
	1,0	9	62	87
ТОА	0,3	0,4	58	53
	0,87	4,1	50	62
	1,4	8,7	49	50
	1,7	3,3	53	57

* При 50°.

сят от природы алюминийалкила. Таким образом, природа алюминийалкила оказывает существенное влияние на стехиометрию реакции между компонентами инициатора и, по-видимому, реакционную способность активных комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Басова Р. В., Нахманович Б. И., Кристальныи Э. В., Арест-Якубович А. А. Докл. АН СССР, 1981, т. 258, № 4, с. 884.
2. Арест-Якубович А. А., Аносов В. И., Басова Р. В., Золотарев В. Л., Кристальныи Э. В., Махортов А. Н., Нахманович Б. И. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 7, с. 1530.
3. Басова Р. В., Нахманович Б. И., Кристальныи Э. В., Арест-Якубович А. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 357.

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

Поступила в редакцию
4.III.1982

УДК 541.64 : 532.77 : 547.458.82

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ПЕРЕХОДЕ В ТВЕРДОЕ СОСТОЯНИЕ АНИЗОТРОПНЫХ РАСТВОРОВ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

Юнусов Б. Ю., Ханчик О. А., Шаблыгин М. В.,
Никитина О. А., Серков А. Т.

Жидкокристаллическое состояние в полимерных волокнообразующих системах, как правило, предопределяет высокие физико-механические свойства волокон и пленок [1]. Значительный интерес представляют исследования структурных изменений, происходящих при отверждении анизотропных растворов, в частности, изыскание путей сохранения степени упорядоченности анизотропных структур, существующих в жидкокристаллических растворах. Известно, что ацетаты целлюлозы, относящиеся к полужесткоцепочечным волокнообразующим полимерам [2], при растворении в некоторых органических растворителях переходят в мезоморфную фазу [3]. Было показано [4], что наиболее отчетливо жидкокристаллическая фаза в растворах диацетатов (ДАЦ, ацетильное число 54,89%) и триацетатов целлюлозы (ТАЦ, ацетильное число 61,19%) проявляется в трифторуксусной кислоте (ТФУК).

Цель данной работы — исследование структурных превращений, происходящих при переходе в твердую фазу ДАЦ и ТАЦ из их 32 и 39 вес.% растворов в ТФУК, находящихся в жидкокристаллическом состоянии.

Формование пленок осуществляли путем нанесения тонкого слоя раствора на поверхность стекла с последующим испарением растворителя. Исследования проводили с помощью поляризационной микроскопии, малоуглового рассеяния поляризованного света и ИК-спектроскопии.

О структурных изменениях на молекулярном уровне, происходящих при нагревании судили по ИК-поляризационным спектрам, снятым при 20–25°. ИК-спектры снимали на приборе «Spectord 75-IR» с селеновым поляризатором. Ориентацию определяли по дихроизму полос поглощения карбонильной группы в ацетатах целлюлозы (1750 см^{-1}), а также полосы поглощения остаточного растворителя 1790 см^{-1} , относящейся к валентным колебаниям карбоксильной группы в ТФУК.

Неориентированный анизотропный раствор ДАЦ в ТФУК имеет характерную для мезоморфного состояния полимеров картину гашения в виде мелкозернистых структур (рис. 1, а). Дифрактограмма малоуглового рассеяния поляризованного света от такого раствора обладает четырехлепестковой формой и отличается от «сферолитных» картин рассеяния тем, что рефлексы рассеяния в данном случае расположены по азимутальным углам $\mu=0$ и 90° , вдоль которых интенсивность убывает