

Уменьшение \bar{M}_n нельзя объяснить только увеличившимся вкладом полимера с пониженной ММ, формирующегося при повышенной температуре. Как показал расчет, наблюдаемое снижение ММ не достигается даже после конверсии всего оставшегося мономера в полимер со степенью полимеризации, равной единице. Отсюда следует вывод: при прогревании ПММА, содержащего в значительных количествах мономер, при 130–145° наблюдается наряду с дополнительной и заметная термодеструкция наиболее крупных макромолекул, что и приводит к наблюдаемым изменениям. По всей вероятности, именно это обстоятельство и привело к весьма разночтительным сведениям о форме ММР полиметилметакрилата [1–11].

ЛИТЕРАТУРА

1. Mula A., Chinellato L. *Europ. Polymer J.*, 1970, v. 6, № 1, p. 1.
2. Lai J. H., Shepherd L. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1976, v. 20, № 9, p. 2367.
3. Stickler M., Meyerhoff G. *Makromolek. Chem.*, 1978, B. 179, № 11, S. 2729.
4. Kim S. L., Janiszewski J., Skibo M. D., Manson J. A., Hertzberg R. W. *Polymer Engng Sci.*, 1979, v. 19, № 2, p. 145.
5. Казанская В. Ф., Беляев В. М., Смирнова С. В., Иванова Э. Е. Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 6, с. 448.
6. Давыдова Е. Г., Бектурров Е. А., Береза С. В. Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1966, № 3, с. 55.
7. Надь Л., Тесля Л. Н., Козинский В. И. Вестник Харьк. политехн. ин-та, 1973, № 83, вып. 1, с. 50.
8. Smith W. B., May J. A., Kim C. W. *J. Polymer Sci. A-2*, 1966, v. 4, № 3, p. 365.
9. Poláček J., Schulz L., Kössler I. *J. Polymer Sci. C*, 1967, v. 16, № 3, p. 1327.
10. Balke S. T., Hamielec A. E. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1973, v. 17, № 3, p. 905.
11. Eriksson A. F. V. *Acta chem. scand.*, 1949, v. 3, № 1, p. 1.

Поступила в редакцию
4.II.1982

УДК 541.64 : 547(538.141+39)

О РОЛИ РАСТВОРИТЕЛЯ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПРОЗРАЧНЫХ ПЛЕНОК ИЗ СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА С АКРИЛОНИТРИЛОМ

*Николаев А.Ф., Шульгина Э.С., Хрусталева Л.К.,
Морозова И.И., Шакина Т.В., Лебедев В.В.*

При формировании полимерных пленок из органических растворителей скорость начального процесса пленкообразования определяется летучестью растворителей, а удаление их остаточного количества связано со структурными особенностями макромолекул и их возможным взаимодействием с растворителями [1, 2]. Полное удаление остаточного растворителя из пленок осуществляют специальными технологическими приемами — термообработкой или инклюидированием (постепенным вытеснением растворителя нерастворителем). Эти операции могут нарушать требуемую оптическую однородность пленок, поэтому формирование таких пленок из растворов полимеров рационально осуществлять изотермическим испарением растворителей при невысоких температурах.

Сополимер стирола с акрилонитрилом (САН), получаемый в массе при термическом инициировании, до сих пор не изучен в качестве пленкообразующего вещества, хотя он и образует оптически прозрачные пленки.

Данная работа посвящена изучению кинетических зависимостей удаления остаточного количества различных растворителей из пленок САН и в связи с этим исследованию их структуры и свойств.

Сополимер марки САН-25 (содержание акрилонитрила 25 вес. ч., $M_v=1,2 \cdot 10^5$) специальной очистке не подвергали. Растворители (этилацетат, метиленхлорид, дихлорэтан, хлороформ и смесь хлороформа и этианола (ЭС) (в соотношении 85 : 15)) очищали по стандартной методике. Пленки толщиной 150–160 мкм формировали из 8%-ных растворов методом полива на стеклянную поверхность, ограниченную рамкой в условиях медленного испарения растворителя в течение ~100 ч при комнатной температуре. Эти условия обеспечивают наибольшую прозрачность пленки. Кинетику удаления остаточного количества растворителя из пленок изучали гравиметрически при комнатной температуре и с помощью дериватографа «МОМ» (Венгрия) в интервале температур 293–523 К при скорости нагревания 5 град/мин.

За начало отсчета принимали вес пленок, формирование которых, как указывалось выше, осуществлялось в течение 100 ч. Абсолютное содержание остаточного растворителя в пленке определяли методом ДТУ. Спектры ПМР пленочных растворов записывали на ЯМР-спектрометре «Tesla BS 489C» (80 МГц), стандарт – гексаметилдисилоксан. Спектры ПМР широких линий пленок снимали на ЯМР-спектрометре при частоте 32 МГц, разрешающей способности и стабильности не ниже $5 \cdot 10^7$. Сорбционные измерения проводили в парах воды на весах Мак-Бена с чувствительностью спиралей 0,15–0,2 мм/мг при 295 К. Надмолекулярную структуру пленок изучали методом электронной микроскопии путем снятия угольно-платиновых реплик с поверхности образцов, подвергнутых обработке в плазме высокочастотного разряда кислорода [3].

Кинетические зависимости удаления различных растворителей из пленок САН представлены на рис. 1 и 2 в виде зависимости относительной потери в весе φ пленок в изотермических условиях при 293 К (рис. 1) и при повышении температуры до 523 К (рис. 2). Из рис. 1 и 2 видно, что

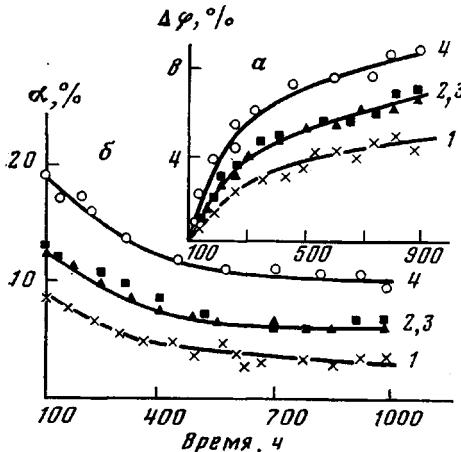


Рис. 1

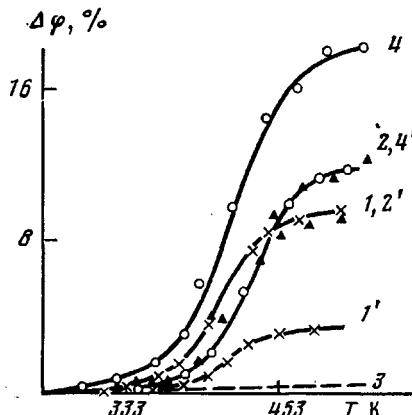


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость от времени относительного изменения массы $\Delta\varphi$ (а) пленок САН и содержания в них остаточного количества растворителя α (б): 1 – этилацетат, 2 – хлороформ + ЭС, 3 – метиленхлорид, 4 – хлороформ

Рис. 2. Термогравиметрические кривые пленок, полученных из этилацетата (1, 1'), хлороформа + ЭС (2, 2'); хлороформа (4, 4') для образцов, взятых через 100 (1, 2, 4) и 720 ч (1', 2', 4') с момента отлива, а также для САН в блоке (3).

по скорости удаления растворителей пленки различаются более чем в 2 раза. Через 100 ч с момента отлива в пленках остается ~8% этилацетата, ~11% метиленхлорида, ~12% дихлорэтана, ~19% хлороформа, а через 720 ч 2, 6, 7 и 12% соответственно. Как видно, пленкообразование САН в среде изучаемых растворителей на заключительной стадии специфично [4]. При сравнимой летучести всех растворителей (~3 по эфири [5]) этилацетат, имеющий наибольший мольный объем, удаляется из пленок САН легче других. В ряду хлорсодержащих растворителей длительнее удерживается хлороформ, не отличающийся от дихлорэтана по мольному объему и превосходящий его по летучести в ~1,5 раза (4,1 против 2,5 [5]).

Наблюдаемое различие скоростей удаления растворителей может быть связано с разной природой взаимодействия их с сополимером.

В этом убеждает сопоставление значения приведенной вязкости η их 1%-ных растворов (в хлороформе — 0,99, дихлорэтане — 0,87, хлороформе + ЭС — 0,75, этилацетате — 0,47), из которых следует, что повышенным сродством к САН обладает хлороформ, пониженным — этилацетат.

Наличие специфического взаимодействия САН с хлорсодержащими растворителями, особенно с хлороформом, регистрируют спектры ПМР поглощения пленок, которые демонстрируют двухкомпонентный сигнал (рис. 3, кривые 3, 4, 4'). В то же время спектр поглощения пленок, полученных из этилацетата, как и САН в блоке, однокомпонентен (рис. 3, кривые 1, 2). Различный вид спектров может быть связан с затрудненностью удаления хлороформа из пленок, сформированных в нем.

Удержание хлороформа макромолекулами возможно благодаря образованию слабого молекулярного комплекса хлороформ — САН. Существование такого комплекса, обусловленное координирующим взаимодействием протона хлороформа и бензольного кольца, было доказано в работе [6]. В «связывании» хлороформа должны участвовать также и полярные группы $-C\equiv N$ макромолекул, способные к донорно-акцепторным взаимодействиям [7]. Стабильность образованного комплекса незначительна. Он разрушается при непродолжительном действии на пленки повышенной температуры (373 К в течение 15 мин), как это видно из однокомпонентного контура сигнала ПМР отожженных пленок. Разрушение комплекса наступает также при комнатной температуре в присутствии донорных растворителей, которые способны реагировать с акцепторами электронной пары. Так, в спектрах ПМР раствора в этилацетате пленки, отлитой из хлороформа, появляется сигнал протона, который соответствует положению сигнала хлороформа в смеси хлороформ — этилацетат. По той же причине взаимодействие САН — хлороформ ослабляется при введении в пленкообразующий раствор ЭС, являющегося нерастворителем для САН: в спектре пленок исчезает узкая компонента (рис. 3, кривая 2). Малую устойчивость молекулярных комплексов хлороформа со многими органическими соединениями отмечают в работах [8, 9]. Даже в случае явно выраженных водородных связей в таких системах их энталпия образования не превышает 12,5 кДж/моль [10].

Свойства пленок из САН в зависимости от времени формирования и природы растворителя

Растворитель	σ , МПа			ε , %			P , см ³ /г			S , мг/см ³ ·сущ		
	за время формирования, ч											
	100	720	3500	100	720	3500	1200	3500	1200	3500		
Этилацетат	45,7	63,8	64,0	10	7	5	0,009	0,009	2,57	2,50		
Хлороформ + ЭС	45,0	57,2	56,0	10	4	4	0,017	0,018	3,85	3,85		
Метиленхлорид	47,0	60,0	56,5	6	2	1	—	—	3,55	3,60		
Хлороформ	34,0	52,5	41,0	6	2	1	0,026	0,038	4,95	5,25		
Дихлорэтан	38,5	59,5	55,0	8	2	1	0,016	0,017	3,75	3,80		

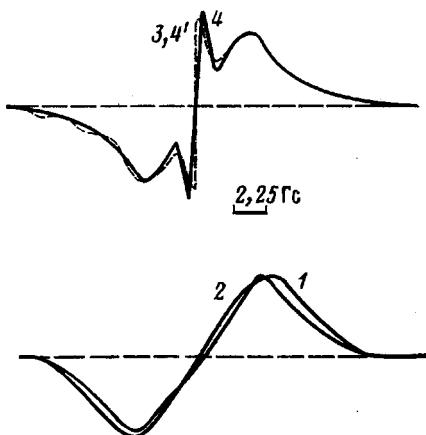


Рис. 3. ЯМР ^1H сополимера САН (1) и пленок на его основе, полученных из этилацетата, хлороформа + ЭС (2), дихлорэтана (3), хлороформа (4, 4') при длительности формирования пленок 100 (3, 4) и 720 ч (4')

На модельных соединениях была проведена оценка устойчивости связи хлороформ — САН по значению энталпии образования ΔH . ΔH находили из эмпирического соотношения Дрего — Вейланда [7], учитывающего вклады в донорно-акцепторные связи электростатических и ковалентных взаимодействий. Оказалось, что энталпия образования подобного комплекса не превышает 8 кДж/моль.

Роль комплексообразования особенно заметна на заключительном этапе формирования пленки. С ним связана трудность удаления хлоросодержащего растворителя из пленок САН, наблюдаемое различие в их

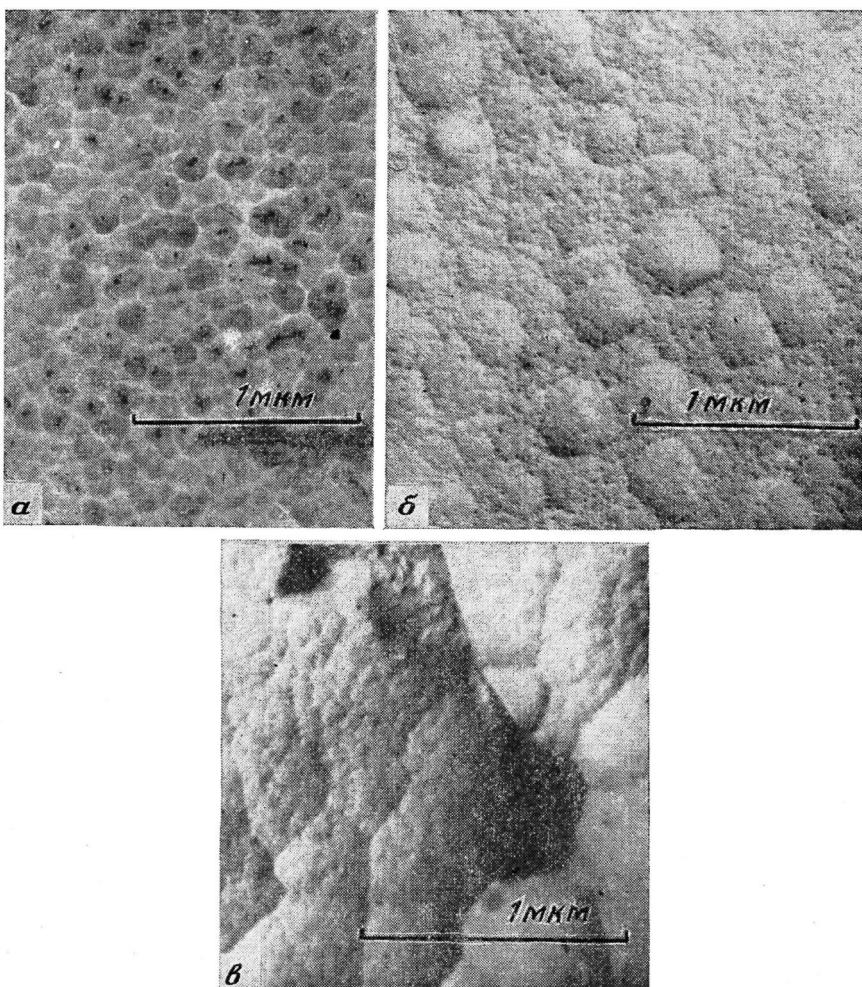


Рис. 4. Надмолекулярная структура пленок САН, полученных из этилацетата (а) и хлороформа (б, в), при длительности формирования 720 (а, б) и 3500 ч (в)

физико-химических (пористости P и паропроницаемости S) и механических (предела прочности σ и относительного удлинения при разрыве ε) свойствах и стабильности этих свойств во времени (таблица).

Однородная и сплошная глобулярная надмолекулярная структура пленок, сформированных из этилацетата (рис. 4, а), обеспечивает их повышенную прочность, меньшую пористость и паропроницаемость. Рыхлоупакованная структура пленок САН, полученных из хлороформа (рис. 4, б), определяет невысокую прочность и увеличенную проницаемость таких пленок. С присутствием в последних «остаточного» раство-

рителя связана их структурная неравновесность (рис. 4, в) и нестабильность свойств во времени (таблица).

Длительность формирования пленки и природа исследованных растворителей практически не влияют на величину интегрального светопропускания изученных пленок, которая составляет 88–90,5%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полимерные пленочные материалы/Под ред. Гуля В. Е. М.: Химия, 1976, с. 135.
2. Гуль В. Е., Дьяконова В. П. Физико-химические основы производства полимерных пленок. М.: Высшая школа, 1978, с. 83.
3. Киселев М. Р., Евко Э. И., Лукьянович В. М. Заводск. лаб., 1966, т. 32, № 2, с. 201.
4. Дринберг С. А., Ицко Э. Ф. Растворители для лакокрасочных материалов. Л.: Химия, 1980, с. 116.
5. Краткий справочник химика/Под ред. Перельмана В. И. М.: Госхимиздат, 1955, с. 175.
6. Неводные растворители/Под ред. Ваддингтона Т. М.: Химия, 1974, с. 202.
7. Drago R. S., Wayland B. B. J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, № 16, p. 3571.
8. Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973, с. 368.
9. Эндрюс Л., Кифер Р. Молекулярные комплексы в органической химии. М.: Мир, 1967, с. 60, 136.
10. Калникъш К. К. Ж. прикл. спектроскопии, 1977, т. 26, вып. 3, с. 503.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
29.III.1982

УДК 541.64:547.313.1

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕТРАГИДРОБОРАТОВ ГАФНИЯ И УРАНА

*Нестеров Г. А., Макарова М. А., Захаров В. А.,
Волков В. В., Мякишев К. Г.*

Сравнительно недавно было найдено, что при нанесении тетрагидроборатных соединений титана и циркония на силикагель и окись алюминия могут быть получены высокоактивные катализаторы полимеризации этилена [1]. Активные центры этих систем формируются при разложении поверхностных тетрагидроборатных соединений. При этом образуются гидриды титана и циркония, которые алкилируются этиленом с образованием активных центров — поверхностных алкильных соединений титана и циркония [2]. По-видимому, можно ожидать, что использование тетрагидроборатных соединений других переходных металлов также позволит получить нанесенные катализаторы полимеризации этилена.

В настоящей работе приведены сведения о полимеризации этилена в присутствии нанесенных катализаторов, полученных с использованием тетрагидроборатов гафния и урана; представлены данные о процессе формирования активных центров этих систем.

Тетрагидробораты гафния и урана синтезировали по методикам [3, 4]. В качестве носителей использовали силикагель (поверхность 280 м²/г, объем пор 1,65 см³/г) и окись алюминия (поверхность 300 м²/г, объем пор 0,9 см³/г). Катализаторы получали нанесением Hf(BH₄)₄ и U(BH₄)₄ из пентанового раствора при комнатной температуре на силикагель и окись алюминия, предварительно дегидроксилированные при 400–700°. Катализаторы промывали пентаном и сушили в вакууме при комнатной температуре до остаточного давления 1,3 Па. Активацию катализаторов проводили путем прогревания в вакууме при 80–250°. ИК-спектры регистрировали на спектрометре UR-20 в диапазоне 1300–4000 см⁻¹ при комнатной температуре. Полимеризацию этилена проводили при постоянном давлении и температуре в среде гексана по методике, описанной в работе [5].