

**К ВОПРОСУ О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРОВ
В НАБУХАЮЩИХ СОПОЛИМЕРАХ**

E. B. Тростянская, A. C. Тевлина, И. П. Лосев

Исследованиями Хэтч, Диллон и Смитс [1] была установлена возможность получения амфотерных полиэлектролитов полимеризацией метакриловой кислоты в гранулах сополимера стирола и дивинилбензола, содержащего группы четвертичного аммониевого основания, и полимеризацией винилпиридина в аналогичном сополимере, но содержащем сульфогруппы. Длительной экстракцией не удается извлечь полимер из сополимера. Авторы объясняют это тем, что цепи линейного полимера «запутываются» в сетке сополимера, а межмолекулярное взаимодействие кислотных и аминогрупп связывает полимер и сополимер.

Полимеризацию мономера в набухающем в нем сополимере или полимере, по нашему мнению, можно рассматривать как один из методов модификации свойств полимерных соединений. Мы воспользовались этим методом для получения нерастворимых полиэлектролитов с повышенным содержанием ионогенных групп в них («высокоемкостных» ионитов) [2].

Многочисленные попытки, направленные на повышение концентрации ионогенных групп в ионитах, с применением для их получения винилсульфокислоты, виниламина или винилпиридина, пока не увенчались успехом [3—5]. Для винилсульфокислоты еще не удалось подобрать условия совместной полимеризации с мономерами, которые обеспечили бы образование нерастворимого стекловидного сополимера сетчатого строения. Сополимеры метилвинилпиридина и виниламина представляют собой (в большинстве случаев) высокоупругие вещества, не пригодные в качестве ионитовых поглотителей.

Нам представлялось возможным получить нерастворимые стекловидные полиэлектролиты с высокой концентрацией однотипных ионогенных групп в них, полимеризуя винилсульфокислоту (ВК) или метакриловую кислоту (МК) в гранулах сополимера стирола и дивинилбензола, содержащего сульфогруппы (ионит СДВ), а метилвинилпиридин (ВП) — в гранулах сополимера стирола и дивинилбензола, содержащего группы четвертичного аммониевого основания (ионит АСД).

Экспериментальная часть

Синтез винилсульфокислоты был проведен взаимодействием этилового спирта и SO_3 [6]. Для полимеризации нами была использована натриевая соль винилсульфокислоты в виде 50%-ного водного раствора.

2-Метил-5-винилпиридин перед полимеризацией подвергали перегонке в вакууме. Для полимеризации применяли 75%-ный водный раствор солянокислого метилвинилпиридина.

Метакриловую кислоту (МК) перед полимеризацией отделяли от ингибитора перегонкой в вакууме и применяли в виде 70%-ного водного раствора ее натриевой соли.

Ионит СДВ был получен гранульной полимеризацией стирола с дивинилбензолом. Гранулы сульфировали серной кислотой (уд. вес 1,84) при

80° в течение 4 час. Сульфирование проводили, добавляя в реакционную смесь AlCl_3 в качестве катализатора. Сульфированный сополимер имел следующую характеристику:

Содержание серы	14,2 %
Кислотное число	4,4 мг-экв/г
Набухаемость в воде	80% (по объему)
Набухаемость в 70%-ном водном растворе натриевой соли метакриловой кислоты	80% » »
Набухаемость в 50%-ном водном растворе натриевой соли винилсульфокислоты	110% » »

Прочные стекловидные гранулы СДВ имеют сферическую форму с диаметром в сухом состоянии от 0,5 до 2 м.м.

Ионит АСД получен нами хлорметилированием гранул сополимера стирола и дивинилбензола смесью параформа и хлористого водорода в присутствии хлористого цинка в среде дихлорэтана [7] и последующим замещением атомов хлора в хлорметильных группах на триэтаноламин, пиридин или триметиламин. Замещение хлора производили в избытке амина (соотношение по весу 1 : 6). Температура аминирования 40—60°, длительность 10 час. Полимерное четвертичное аммониевое основание имело следующую характеристику:

Содержание азота	2,88%
Аминное число	2,04 мг-экв/г
Содержание хлора	0
Набухаемость в воде	60% (по объему)
Набухаемость в 75%-ном водном растворе солянокислого метилвинилпиридина	85% » »

Гранулы анионита сохраняют прочность, стекловидность и сферическую форму, присущую сополимеру стирола и дивинилбензола. В качестве инициаторов полимеризации применена перекись бензоила или окислительно-восстановительная система из бисульфита и персульфата натрия [3].

Полимеризацию мономера в сополимере осуществляли следующим образом. Гранулы сополимера выдерживали в растворе мономера (в который предварительно введен инициатор) для их набухания. Набухшую массу переносили в ампулы, удаляли избыток раствора, ампулы запаивали, выдерживали 4—5 час. при комнатной температуре и 8 час. при 55—85°. После окончания полимеризации гранулы длительное время промывали водными растворами щелочи или кислоты. Отдельные пробы экстрагировали горячими растворами щелочей или кислот и органическими растворителями. Экстрагирование производили из гранул и из тонкоизмельченного порошка до достижения постоянной величины кислотного или аминного числа в системе сополимер — полимер. Сопоставление конечных кислотных или аминных чисел показало, что глубина экстракции растворимой фракции из гранул и из порошка одинакова.

Обсуждение результатов

Гранулы сополимера после полимеризации в них мономера и экстракции сохранили стекловидность, первоначальную механическую прочность и сферическую форму, но при этом несколько изменился их гранулометрический состав и вес в сторону увеличения (табл. 1).

Несмотря на многократную и длительную экстракцию и высокую набухаемость системы сополимер — полимер не удается извлечь из нее полимерной фракции и ее количество остается неизменным в исследованных циклах сорбции и десорбции, т. е. поглощения ионов натрия из 0,1 н. NaOH (в случае полимерных кислот) и промывки 6%-ным раствором соляной кислоты или поглощения ионов хлора из 0,1 н. HCl (в случае полимерного амина) и промывки 6%-ным раствором NH_4OH (табл. 2).

Таблица 1
Изменение гранулометрического состава и веса сополимера после полимеризации в нем мономера

Наименование сополимера	Вес, г	Гранулометрический состав биномиального сополимера; диаметр, мк (%)	Наименование мономера	Вес системы сополимер — полимер, г	Привес, мг/г (%)	Гранулометрический состав системы сополимер — полимер; диаметр, мк (%)
АСД	10	1—2 (67) 0,5—1 (12) 0,25—0,5 (21)	Метилвинилпиридин	12,64	264 (20,8)	Выше 2(5) 1—2 (72) 0,5—1 (23) 0,25—0,55 (0)
СДВ	10	1—2 (11) 0,5—1 (72) 0,25—0,5 (17)	Винилсульфокислота	11,43	143 (12,5)	Выше 2 (15) 1—2 (64) 0,5—1 (17,8) 0,25—0,5 (3,2)
СДВ	10	То же	Метакриловая кислота	12,62	262 (20,7)	Выше 2(12) 1—2 (40) 0,5—1 (36,5) 0,25—0,5 (11,5)

Таблица 2
Содержание ионогенных групп в системе сополимер — полимер в течение нескольких циклов сорбции и десорбции

Система сополимер — полимер	Кислотное (аминное) число циклов сорбции и десорбции, мг-экв/г					
	I	II	III	IV	V	VI
СДВ — ПВС	5,6	5,67	5,7	5,7	5,6	5,7
СДВ — ПМК	7,6	7,65	7,6	7,7	7,7	7,6
АСД — ПВП	4,84	4,3	4,35	4,3	4,4	4,35

Звенья сополимера и полимера имеют одинаковые по знаку ионогенные группы; следовательно, электростатическое притяжение или химическое взаимодействие между сополимером и полимером исключается. Система сополимер — полимер сохраняет высокую набухаемость (табл. 3), облегчаю-

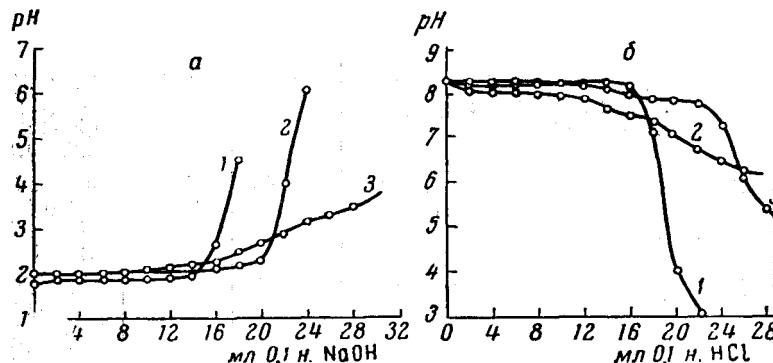
Таблица 3
Свойства систем сополимер — полимер

Система сополимер — полимер	Содержание серы или азота, %	Изменение содержания серы или азота, %	Кислотное или аминное число, мг-экв/г	Изменение кислотного (аминного) числа, %	Набухаемость, % при pH =			Изменение набухаемости при pH = 7, %
					1	7	10	
СДВ — ПВС	18,2	+22,1	5,6	+21,4	140	100	110	+20
СДВ — ПМК	13,8	-2,7	7,6	+42,5	120	90	140	+11
АСД — ПВП	6,15	+53,3	4,34	+54	40	25	60	-66

щую процесс экстракции, поэтому предположение о «запутывавшихся» нитях полимерных макромолекул в сетях сополимера кажется нам маловероятным, тем более что прирост в весе в отдельных случаях достигает 27%.

Указанные соображения заставляют нас предположить, что в случае полимеризации мономера внутри гранул набухшего сополимера возрастает вероятность передачи цепи с радикалов инициатора и растущего полимерного радикала на сополимер и вследствие этого — образование новой системы, в которой макромолекулы полимера привиты к сополимеру.

Именно явлением прививки можно объяснить стабильность системы в процессах экстракции и многочисленных циклах сорбции и десорбции, сохранение первоначальной прочности и твердости гранул и начертание кривых потенциометрического титрования, особенно СДВ—ПМК и АСД—ПВП, представляющих собой совокупность сильной кислоты (сильного основания) и слабой кислоты (слабого основания). Кривые потенциометрического титрования приведены на рис. а и б. Степень ионизации полиметилвинил-



Кривые потенциометрического титрования: а — нерастворимых полимерных кислот; б — нерастворимых полимерных оснований
а: 1 — СДВ; 2 — СДВ + ВС; 3 — СДВ + ПМК; б: 1 — АСД; 2 — АСД + ПВП; 3 — АСД + ПВП — алкилированный

пиридина, привитого к сополимеру АСД, можно повысить алкилированием гранул. С этой целью гранулы АСД—ПВП опускали в йодистый метил (соотношение по весу 1 : 15) и выдерживали в нем при комнатной температуре в течение двух суток. На рисунке б приведена кривая потенциометрического титрования алкилированного АСД—ПВП.

В табл. 4 собраны результаты различных опытов полимеризации моно-

Таблица 4

Воспроизводимость процесса полимеризации мономера в набухающем в нем сополимере

Сополимер	Аминное или кислотное число сополимера, мг-экв/г	Мономер	Набухаемость сополимера в мономере, %	Аминное или кислотное число системы сополимер — полимер, мг-экв/г	Увеличение аминного или кислотного числа, е	Расчетное количество полимера в сополимере, мг/г	Нерастворимая фракция полимера в сополимере, %
АСД	1,24		80	2,2	178	120	14
То же	1,24	Метилвинилпиридин	80	2,5	200	146	17,5
» »	1,9		70	4,1	215	260	30,5
» »	2,04		85	4,34	212	273	32
» »	2,7		85	5,1	189	265	31,5
СДВ	2,5		85	4,8	192	195	16,5
То же	2,8		80	4,87	175	175	15,4
» »	3,1	Метакриловая кислота	100	6,2	200	265	21,6
» »	3,1		100	6,1	197	254	21,5
» »	4,4		80	7,6	173	270	29,5
» »	4,4		80	7,0	159	198	21,3
СДВ	2,5		80	3,5	140	108	13,8
То же	2,5	Винилсульфокислота	80	3,5	140	108	13,8
» »	3,1		110	4,0	129	95	10,4
» »	4,4		110	5,6	127	130	14,2

меров в гранулах сополимеров АСД и СДВ, имеющих разное аминное (кислотное) число.

Приведенные результаты нескольких опытов указывают на малое отличие в результатах полимеризации одного и того же мономера в различных образцах набухающего в нем сополимера. Количество поливинилсульфокислоты, привитой к сополимеру, во всех случаях несколько ниже, чем количество полиметакриловой кислоты или полиметилвинилпиридина.

Для выяснения возможного влияния ионогенных групп сополимера на полимеризацию в нем мономеров принцип полимеризации в набухающем полимере или сополимере был нами проверен и для тех случаев, когда последние не содержат в своем составе ионогенных групп. Полимером служила пленка из поливинилового спирта, обработанная раствором сульфата цинка и сульфата натрия, высушенная при 100° и подвергнутая термообработке при 200—220° в течение 4 час. до потери растворимости в холодной и горячей воде. Набухаемость пленки в 70%-ном водном растворе натриевой соли метакриловой кислоты составляет 180% по весу; в 85%-ном водном растворе солянокислого метилвинилпиридина — 100% по весу. Исходная толщина пленки 0,24 мм. После окончания полимеризации и экстракции пленка набухающего поливинилового спирта с полиметилметакриловой кислотой в ней имеет конечное кислотное число 2,4 мг-экв/г (неизменяющееся в течение ряда циклов сорбции — десорбции). Судя по кислотному числу, в пленке заполимеризовалось 175 мг полиметакриловой кислоты. Пленка поливинилового спирта с полиметилвинилпиридином в нем имеет конечное аминное число 2,1 мг-экв/г, т. е. содержит 250 мг полиметилвинилпиридина на грамм поливинилового спирта. Пленки сохраняют эластичность. Аналогичные результаты были получены и в случае полимеризации мономеров внутри гидратцеллюлозной пленки.

Выходы

Исследована возможность полимеризации мономеров внутри нерастворимых, но набухающих в них сополимеров. Установлено образование во всех случаях стабильной набухающей системы сополимер—полимер, даже когда отсутствует взаимодействие между функциональными группами полимера и сополимера. Высказано предположение о том, что полимеризация мономера в сополимере происходит путем прививки полимера в результате передачи цепи на сополимер. Метод использован для получения высокоемкостных гранульных ионитов и пленок, содержащих ионогенные группы.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
19 IV 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Hatch, J. Dillon, H. Smith, Industr. and Engng. Chem., 49, 1812, 1957.
2. Е. Б. Тростянская, А. С. Тевлина, И. П. Лосев, Авт. свид. ССР, по заявке № 643687/23, 29/II 1960.
3. D. Breslow, A. Kutner, J. Polymer Sci., 27, 295, 1958.
4. D. Breslow, G. E. Hulse, J. Amer. Chem. Soc., 76, 6399, 1954.
5. W. Kegn, W. Kale, B. Scherhag, Makromolek. Chem., 32, 37, 1959.
6. D. Breslow, R. Hough, J. Fairclough, J. Amer. Chem. Soc., 76, 5361, 1954.
7. Е. Б. Тростянская, С. Б. Макарова, А. С. Тевлина, Хим. пром-сть, 1959, 577.

POLYMERIZATION OF MONOMERS IN SWELLING COPOLYMERS*E. B. Trostyanskaya, A. S. Tevlina, I. P. Losev***S u m m a r y**

The possibility of lac polymerization of monomers in polymers limitedly swelling in the selected solvent has been investigated. In all cases it has been found that a stable insoluble copolymer—polymer system forms. This gives grounds to the belief that polymerization of a monomer in a polymer swelling in the former is accompanied by grafting, owing to the increased possibility of chain transfer under such conditions to the polymer. The method has been used to increase the concentration of ionogenic groups in insoluble polyelectrolytes (ion exchangers) by polymerization, for instance, of methacrylic or vinylsulfoacids in the granules of a sulfonated copolymer of styrene and divinylbenzene or of methylvinylpyridine in a copolymer of the vinylbenzyltrimethylammonium base and divinylbenzene. Also with the aid of this method polymethacrylic acid and polymethylvinylpyridine have been grafted onto films of limitedly swelling polyvinylalcohol and hydrocellulose.