

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ТРЕХЧЛЕННЫХ
ЦИКЛИЧЕСКИХ ОКИСЕЙ НА СОСТАВ
И ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКУЮ ВЯЗКОСТЬ СОПОЛИМЕРА
ОКИСИ ПРОПИЛЕНА И ТЕТРАГИДРОФУРАНА**

**Т. Н. Куреньгина, Л. В. Алферова, С. В. Томшин,
В. А. Кропачев**

С целью получения полиэфиров с функциональными группами, в частности каучукоподобных полимеров, способных к вулканизации серой, мы исследовали процесс сополимеризации окиси пропилена (ОП) и тетрагидрофурана (ТГФ) с трехчленными непредельными циклическими окисями. В качестве последних нами использовались окись дивинила, винилглицидиловый эфир и аллилглицидиловый эфир (АГЭ).

Сополимеризацию проводили на катализитической системе $Zn(C_2H_5)_2 - H_2O$ (мольное соотношение 1 : 1) в температурном интервале 20–50°, в массе и при различных соотношениях ОП и ТГФ в исходной смеси (см. табл. 1). Состав полученных продуктов определяли методом ИК-спектроскопии, разработанным ранее для сополимеров ОП – ТГФ [1]. При использовании в качестве добавок винилглицидилового эфира и окиси дивинила ИК-спектры сополимеров показывали весьма слабое поглощение в области 1640 cm^{-1} , соответствующей связи C=C винильных групп. Это свидетельствовало о том, что эти непредельные окиси практически не входили в сополимер. В случае применения аллилглицидилового эфира в сополимере обнаруживается до 2% аллильных групп. Полученные сополимеры представляют собой каучукоподобные продукты с $T_c = -70^\circ$, способные вулканизоваться серой. Однако, если перед введением катализатора смешать все три мономера, полимеризация не наблюдается. Тройные сополимеры удавалось получать лишь в тех случаях, когда АГЭ добавляли в реакционную смесь после форполимеризации смеси ОП – ТГФ до конверсии 0,2–10% (см. табл. 2).

Таблица 1

Сополимеризация ОП–ТГФ на
катализитической системе

$Zn(C_2H_5)_2 - H_2O$ (1 : 1)

([$Zn(C_2H_5)_2 - H_2O$] = 0,025 мол. % от суммы мономеров; в массе; температура комнатная; продолжительность 19 час.)

Состав исходной смеси, мол. %		Выход, %	[η]*	Состав сополимера, мол. %	
ОП	ТГФ			.ОП	ТГФ
10	90	4,0	3,6	20	80
25	75	6,7	2,7	65	35
50	50	14	1,1	78	22
75	25	11,8	0,85	87	13
90	10	12	0,49	95	5

* [η] в толуоле при 20°.

Таблица 2

Сополимеризация ОП–ТГФ–АГЭ на $Zn(C_2H_5)_2 - H_2O$

(Условия опытов те же, что в табл. 1. [АГЭ] в исходной смеси — 2 мол. % от суммы ОП и ТГФ)

Состав исходной смеси, мол. %		Выход, %	[η]*	Состав сополимера, мол. %			Состав исходной смеси, мол. %		Выход, %	[η]*	Состав сополимера, мол. %		
ОП	ТГФ			ОП	ТГФ	АГЭ	ОП	ТГФ			ОП	ТГФ	АГЭ
10	90	3,0	0,30	25	73	2	75	25	12,0	1,26	42	56	2
25	75	7,0	0,66	33	65	2	90	10	15,0	0,45	30	68	2
50	50	13,3	0,96	43	55	2	25 **	75	10,0	0,70	34	64	2

* [η] в толуоле при 20°.

** [АГЭ] в исходной смеси мономеров — 5 мол. % от суммы ОП и ТГФ.

При добавлении 10 мол.% АГЭ полимеризация шла очень медленно с образованием низкомолекулярного продукта. При сополимеризации ОП и ТГФ в сополимере преобладает ОП; добавление АГЭ увеличивает долю ТГФ в сополимере и одновременно с этим изменяется $[\eta]$ сополимера (см. табл. 2).

Таким образом, при введении в систему АГЭ наблюдается обращение активностей этих мономеров. Очевидно, это связано с образованием нового катализитического комплекса, возникающего при добавлении АГЭ к полимеризующейся системе.

Выводы

При сополимеризации окиси пропилена (ОП) с тетрагидрофураном (ТГФ) на системе диэтилцинк — вода добавление 2—5 мол.% аллилглицидилового эфира (АГЭ) вызывает обращение активности мономеров и изменение характеристической вязкости сополимера. Тройные сополимеры ОП — ТГФ — АГЭ представляют собой каучукоподобные продукты, способные к вулканизации серой.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2 XI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Покровский, Е. Ф. Федорова, Т. Н. Куренъгина, В. А. Крапачев, Тр. XVI совещания по спектроскопии, 1965.

УДК 66.095.26:678.744

О СПЕЦИФИЧЕСКОМ ВЛИЯНИИ МЕТАКРИЛАТА НАТРИЯ НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЦЕПЕЙ

В. П. Барабанов, Л. А. Богоявленская

Ранее в работе [1] на основании полярографических исследований было показано, что метакрилат натрия (МАNa) оказывает существенное

Таблица 1

Влияние МАNa на конверсию МАК

Содержание МАNa, вес. %	Превращение в час., %			Максимальная степень превращения, %		
	70°	60°	50°	70°	60°	50°
0,0	55	32	28	97	96	96
0,05	90	44	30	98	98	93
0,2	80	30	20	97,5	95	90
1,0	72	29	19	95	95	90

влияние на кинетику сополимеризации метилметакрилата (ММА) с метакриловой кислотой (МАК).

Так как сополимеризующаяся система состоит из двух компонентов, то представляло определенный интерес опытным путем изучить влияние МАNa на характер поведения второго компонента — МАК. Это позволило бы получить дополнительные данные о механизме процесса образования и строении получаемого сополимера, а также составить более полное представление о роли добавляемой соли МАК в образовании полимерной цепи.