

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.

Результаты опытов, показывающие влияние солевых добавок на конверсию МАК, приведены в табл. 1.

Содержание МАК в процессе сополимеризации изучалось потенциометрическим методом при помощи потенциометра ЛП-58. Состав исходной реагирующей смеси, условия проведения сополимеризации и методика отбора проб были аналогичны описанным в работе [1]. На основании данных, полученных потенциометрическим методом, а также сопоставления этих данных с результатами полярографического анализа [1] оказалось возможным рассчитать распределение кислотных групп в сополимере.

Изменение относительного содержания кислоты в сополимере в процессе реакции сополимеризации показано на рис. 1.

Из сравнения хода кривых отчетливо видно, что в начальной стадии полимеризации, проводимой без добавки соли, получаются сополимеры, обогащенные МАК.

С течением реакции относительное содержание кислоты в сополимере уменьшается и постепенно приближается к ее содержанию в исходной смеси. Обогащение полимера кислотными звенями, при малой степени превращения, видимо, связано с образованием межцепочных водородных связей, что вполне согласуется с данными других авторов [2, 3].

В присутствии 0,05% соли сополимеризация идет уже с практическими постоянным соотношением обоих компонентов, равным 1 : 4. Это, по-види-

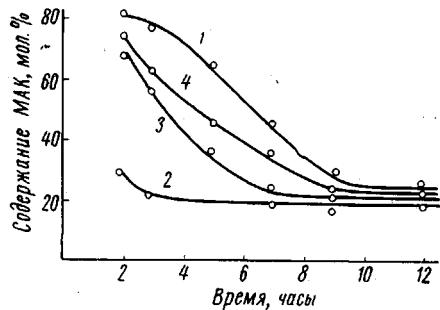


Рис. 1. Изменение относительного содержания МАК в сополимере в процессе сополимеризации:

1 — без добавки; 2 — 0,05% MANa;
3 — 0,2% MANa; 4 — 1% MANa

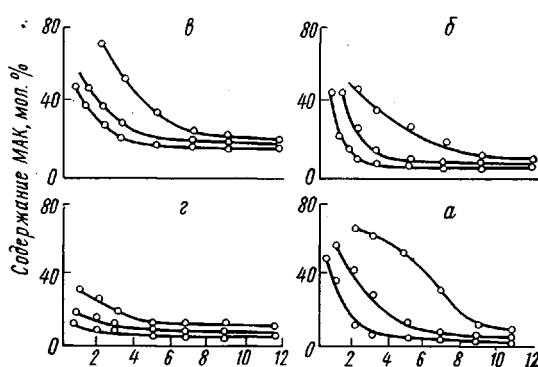


Рис. 2. Влияние температуры на изменение содержания МАК в сополимере:

а — без добавки, б — 0,05% MANa, в — 0,2% MANa,
г — 1,0% MANa; 1 — 50, 2 — 60, 3 — 70°

димому, объясняется понижением активности МАК и приближением относительных активностей мономеров в присутствии данной добавки к единице [4], в результате чего получаются сополимеры более однородного состава близкого по соотношению мономеров к исходной смеси.

С увеличением количества вводимого MANa отмеченного эффекта не наблюдается (рис. 1, кривые 2, 3), хотя имеется некоторое уменьшение относительного содержания МАК с течением полимеризации.

Следует отметить влияние температуры на распределение кислотных и эфирных групп в сополимере (рис. 2). При более высокой температуре образуются полимеры с меньшим содержанием карбоксильных групп. С введением МАNa температурный эффект процесса уменьшается (рис. 2, б и в). Наиболее эффективное влияние оказывает в этом случае также минимальная добавка соли, соответствующая 0,05 %.

То, что МАК является более активным компонентом системы, подтверждает и расчет констант сополимеризации * (табл. 2).

Таблица 2

Константы сополимеризации системы MMA—МАК

Система	Темпера- тура, °C	r_1	r_2	Система	Темпера- тура, °C	r_1	r_2
MMA—МАК	70	0,18	$1,15 \pm 0,05$	MMA—МАК— —MaNa	70	0,45	0,25
MMA—МАК	60	0,25	1,27	MMA—МАК— —MaNa	60	0,54	0,34
MMA—МАК	50	0,36	1,37	MMA—МАК— —MaNa	50	0,62	0,45

Последнее наиболее ярко иллюстрирует и расчет энергий и энтропий активации (табл. 3).

Таблица 3

Изменение энергии (E) и энтропии (ΔS) активации
ММА и МАК

Система	E , кал/моль		ΔS , кал/град	
	ММА	МАК	ММА	МАК
MMA—МАК	14 000	8000	-49	-63
MMA—МАК—0,05% МАNa	6 600	9000	-68	-42
MMA—МАК—0,2% MaNa	7 000	8000	-68	-60
MMA—МАК—1% МАNa	10 000	7500	-61	-62

Как видно из полученных результатов, у системы без добавки соли понижение энтропии активации МАК больше, чем MMA, что говорит о большей вероятности присоединения молекул МАК к растущей полимерной цепи.

Введение солей понижает энергию активации MMA и приводит к более равномерному распределению эфирных и кислотных звеньев в макромолекуле.

Выводы

1. Установлено, что в ходе реакции сополимеризации метилметакрилата с метакриловой кислотой рост макромолекулярной цепи происходит преимущественно за счет метакриловой кислоты.

2. Введение метакрилата натрия изменяет относительные активности мономеров, что приводит к образованию более однородных сополимеров, приближающихся по своему составу к исходной мономерной смеси.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
4 XI 1966

* Расчет констант сополимеризации проводился по методу Майо и Льюиса на электронной счетной машине Урал-2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Кузнецов, Л. А. Богоявленская, Высокомолек. соед., 7, 259, 1965.
2. А. Я. Дринберг, Е. А. Волынская, М. Ф. Фундильер, Ж. прикл. химии, 32, 2075, 1959.
3. А. В. Рябов, Н. И. Славицкая, Ю. Д. Семчиков, Докл. АН СССР, 145, 822, 1962.
4. В. А. Алдошин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 4, 116, 1962.

УДК 66.095.26:678.744

ГЕТЕРОГЕННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВОЙ И МЕТАКАРИЛОВОЙ КИСЛОТ С МЕТИЛМЕТАКАРИЛАТОМ

Н. И. Славицкая, Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов

В настоящее время не существует детальной схемы гетерогенной радикальной сополимеризации. Некоторые исследователи отмечали [1—4], что при сополимеризации в гетерогенных условиях состав сополимера и относительные активности мономеров отличаются от наблюдающихся при гомогенной сополимеризации тех же мономеров. Но поскольку число изученных систем невелико, трудно судить, насколько наблюдаемые отклонения носят общий характер. В связи с этим было бы весьма желательным изучение большего числа систем, сополимеризующихся в гетерогенных условиях. С этой целью нами проведено исследование гетерогенной сополимеризации метилметакрилата с акриловой и метакриловой кислотами, результаты которого изложены ниже.

Экспериментальная часть

Акриловую кислоту (АК) очищали вымораживанием с последующей двукратной вакуумной перегонкой; n_D^{20} 1,4220, т. кип. 52°/20 мм.

Метакриловую кислоту (МАК) сушили хлористым кальцием и дважды разгоняли в вакууме; n_D^{20} 1,4316, т. кип. 72°/20 мм.

Метилметакрилат (ММА) сушили пятиокисью фосфора и разгоняли на ректификационной колонке; n_D^{20} 1,413, т. кип. 100°.

Гидрированные аналоги применяемых мономеров — пропионовую, изомасляную кислоты и метиловый эфир изомасляной кислоты очищали фракционной перегонкой. Используемый в качестве осадителя циклогексан сушили и перегоняли над металлическим натрием.

Полимеризацию проводили в запаянных ампулах до 5—10%-ного превращения. При изучении влияния температуры на состав сополимера мономерные смеси предварительно освобождали от кислорода воздуха. В качестве инициаторов использовали перекись бензоила (ПБ) и дициклогексилпероксидкарбонат (ЦПК). Очистку и анализ сополимеров проводили по методике, описанной ранее [5].

Результаты

Детальное изучение влияния среды на состав сополимера в гетерогенных условиях проводилось нами при сополимеризации смесей 75 мол. % MMA — 25 мол. % MAK, 75 мол. % MMA — 25 мол. % AK. На рис. 1 приведена зависимость состава сополимера, образующегося из этих смесей, от разбавления их циклогексаном. Отношение исходных концентраций мономеров во всех случаях оставалось постоянным. Учитывая последнее обстоятельство, невозможно объяснить с точки зрения теории радикальной сополимеризации наблюдаемое увеличение содержания непредельных кислот в сополимере при разбавлении исходных мономерных смесей циклогексаном. Однако учитывая особенности гетерогенной полимеризации, можно допустить, что в зоне реакции макрорадикала отношение концент-