

ПОЛУЧЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛЕНКАРБОНАТА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ β -ЛУЧЕЙ

H. K. Маратова, О. М. Климова, И. К. Карпов

Ранее нами было показано, что сополимеризация виниленкарбоната (ВК) с метилметакрилатом (ММА) в водной среде в статических условиях и при наличии кислорода воздуха протекает с выходом от 45 до 82% в зависимости от соотношения исходных мономеров в реакционной смеси [1]. В этом случае содержание ВК в сополимерах не превышает 7 мол.%, что объясняется низкой активностью ВК. Столь же низкое содержание звеньев ВК наблюдали в сополимерах Хаяши и Сметс [2].

Поэтому нами были проведены опыты по воздействию β -лучей на смесь мономеров и смесь полиметилметакрилата (ПММА) с ВК с целью получения предварительных данных о влиянии состава исходной смеси мономеров на глубину превращения и состав образующегося сополимера.

Экспериментальная методика. MMA отмывали от гидрохинона 1%-ным раствором NaOH, промывали водой, сушили хлористым кальцием и перегоняли; d_4^{25} 0,940; n_D^{20} 1,4130. ВК трижды перегоняли в вакууме; т. кип. 70° / 34 мм; d_4^{25} 1,3541; n_D^{25} 1,4190.

Сополимеризацию мономеров проводили при комнатной температуре на источнике $Sr^{90} - Y^{90}$ активностью 2 кюри. Смеси мономеров облучали β -потоком в стеклянных кюветах, запаянных в токе очищенного азота.

Поглощенную энергию определяли с помощью ферро-сульфатного дозиметра. Весь процесс протекал гомогенно.

Полученные продукты растворяли в ацетоне и переосаждали в воду. Окон-

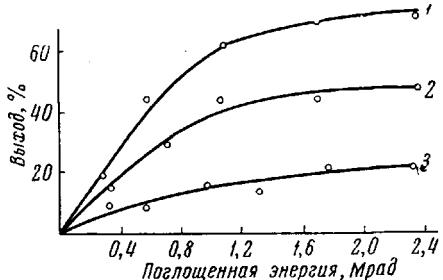


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость выхода продукта от поглощенной энергии. Мольное соотношение ВК : MMA: 1 — 4:6; 2 — 6:4; 3 — 8:2

Рис. 2. Кривые турбидиметрического титрования:

1 — ПММА; 2 — ПВК; 3 — сополимер, полученный облучением смеси мономеров (содержание звеньев ВК — 12,5 мол.-%); 4 — сополимер, полученный облучением ПММА и ВК (содержание ВК — 82,2 мол.%). Концентрация исходного раствора, г/100 мл: 1—3 — 0,002; 4 — 0,005. γ — объемная доля осадителя

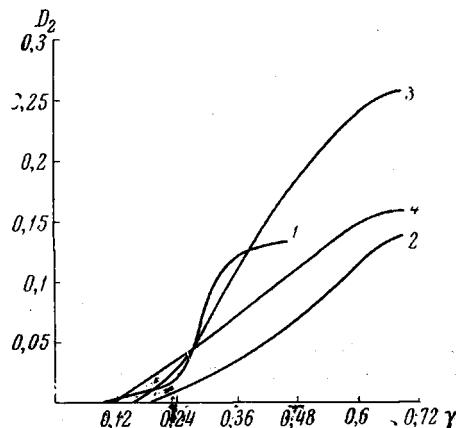


Рис. 2

чательную очистку от непрореагировавших мономеров производили отмывкой этиловым спиртом. Полимеры сушили в вакууме до последнего веса. Анализ на содержание звеньев ВК проводили методом ИК-спектроскопии и путем омыления карбонатных групп с расчетом по методу Грана [3].

Зависимость выхода полученных продуктов от поглощенной энергии при облучении смеси мономеров представлена на рис. 1.

Установлено, что содержание звеньев ВК в образовавшихся полимерах выше, чем у продуктов, полученных при тех же соотношениях сомономеров в водной среде. Так, например, продукт, полученный облучением смеси ВК с MMA в мольном соотношении 2 : 3, содержит 12,5 мол.% ВК,

в то время как при проведении процесса в воде получается полимер, содержащий 3,3 мол. % ВК. Следует отметить, что исследованию подвергали сополимеры при максимальной степени превращения.

Можно предположить, что в этом случае на начальной стадии процесса происходит инициированная облучением сополимеризация ММА с ВК, причем, состав этого сополимера должен быть обусловлен относительными активностями обоих мономеров. Однако с течением времени, очевидно, возникает другой процесс — прививка ВК на уже образованные цепи, что и приводит к значительно более высокому содержанию ВК в сополимере. Кроме того, значительное влияние оказывает большая вязкость системы при высоких степенях превращения.

На отсутствие гомополимера поливиниленкарбоната (ПВК) указывает полное растворение продукта в этилацетате, в котором ПВК совершенно нерастворим.

Для выяснения наличия ПММА в образующемся продукте облучения обычный метод отделения гомополимера от блок- или привитого сополимера избирательным растворением в данном случае не применим, так как получающийся полимер близок по растворимости к ПММА. Поэтому было проведено турбидиметрическое титрование растворов сополимеров (рис. 2). Растворы полимеров в ацетоне оттитровывали дистиллированной водой при автоматической подаче осадителя со скоростью 0,26 мм/мин. Для измерения мутности использовали оптическую схему нефелометра ФЭКН-57. Кривая титрования сополимера не имеет изломов; это свидетельствует о том, что продукт облучения не содержит гомополимеров.

Для проверки предположения о влиянии полимера, присущего в системе, на высокую степень присоединения ВК был поставлен ряд опытов по прививке ВК к ПММА. Были взяты трижды переосажденные образцы промышленного ПММА ($[\eta]$ в толуоле 3,4) и ПММА, полученного полимеризацией мономера при 70° в присутствии перекиси бензоила в количестве 0,2% ($[\eta]$ в диметилформамиде 0,44). В последнем случае при той же методике эксперимента удалось ввести в ПММА до 82,2 мол. % ВК. В этих опытах поглощенная энергия была одинаковой и составляла 10 Мрад.

Как видно из рис. 3, на степень прививки влияет как количество введенного мономера ВК, так и молекулярный вес ПММА; отсутствие гомополимеров в конечном продукте также установлено методом турбидиметрического титрования.

Следует отметить, что сам ВК полимеризуется в этих условиях с трудом, и при том же количестве поглощенной энергии выход ПВК составил 8%.

Выводы

1. Сополимеризация виниленкарбоната и метилметакрилата под действием β -излучения приводит к образованию сополимера, содержащего большее количество звеньев ВК, чем в случае проведения сополимеризации обычными методами.

2. Облучение системы полиметилметакрилат — виниленкарбонат дает сополимер, содержащий до 80 мол. % виниленкарбоната.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
12 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Маратова, О. М. Климова, Высокомолек. соед., Б10, 87, 1968.
2. G. Smets, O. Hayashi, J. Polymer Sci., 27, 275, 1958.
3. O. Gran, Analyst, 77, 661, 1952.

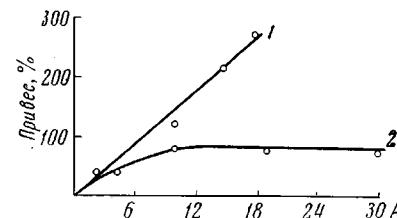


Рис. 3. Зависимость количества ВК, присоединившегося к ПММА, от весового отношения ВК к ПММА (A):
1 — ПММА с $[\eta]$ в диметилформамиде 0,44; 2 — ПММА с $[\eta]$ в толуоле 3,4