

Выводы

1. Методом седиментации в ультрацентрифуге исследовано молекулярновесовое распределение (МВР) привитых цепей полиметилметакрилата (ПММА) в продуктах привитой сополимеризации метилметакрилата на шерсти. Установлено, что МВР привитых ветвей ПММА унимодально и существенно уже, чем при свободной гомополимеризации, например, на модельной аминокислоте (триптофане и цистеине).

2. Приводятся объяснения отклонений от «простой» кинетики полимеризации специфической топологией процесса и тенденцией к микрорасслоению хребта и ветвей, усиливающейся с ростом длины цепи или числа ветвей.

Московский текстильный институт
Ленинградский институт текстильной
и легкой промышленности
им. С. М. Кирова
Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
3 XI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Ф. Садова, А. А. Конкин, Высокомолек. соед., **Б10**, 542, 1968.
2. С. Я. Френкель, Ж. техн. физики, **24**, 2169, 1954.
3. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1965.
4. А. А. Гулина, В. Г. Алдошин, А. Ф. Смирнов, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., **А10**, 390, 1968.

УДК 66.095.26:678(744+746)-13

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА С МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ И ЕЕ МОНОЭФИРАМИ В СРЕДЕ ОСНОВАНИЙ ЛЬЮИСА

А. Ф. Николаев, В. М. Гальперин

Ранее [1] нами было показано, что электронодонорные растворители (основания Льюиса) существенно влияют на параметры сополимеризации стирола с метакриловой кислотой. В связи с этим представляло интерес выяснить влияние аналогичных растворителей на константы сополимеризации стирола (M_1) с малениновой кислотой (МК) и ееmonoэфирами, не склонными к гомополимеризации ($r_2 = 0$) и отличающимися повышенной полярностью.

Нами изучалась сополимеризация стирола с МК, а также с монооктилмалеинатом (МОМ) и монодецилмалеинатом (МДМ) в среде диоксана (ДО) и диметилсульфоксида (ДМСО).

Константы сополимеризации, рассчитанные по методу Файнемана и Росса [2], приведены в таблице (графа 1).

Из таблицы видно, что для всех трех систем активность карбоксилсодержащих соединений существенно ниже (значения r_1 выше) в среде ДМСО, чем в ДО, что согласуется с результатами работы [1].

На рис. 1 нанесены кривые сополимеризации МК и ее моноэфиров со стиролом в ДО и ДМСО. Видно, что сополимеры, полученные в присутствии

вии ДМСО, значительно обеднены карбоксилсодержащими соединениями по сравнению с сополимерами, синтезированными в ДО.

Подобный эффект вероятнее всего обусловливается образованием комплексов растворитель — карбоксилсодержащее соединение, которые

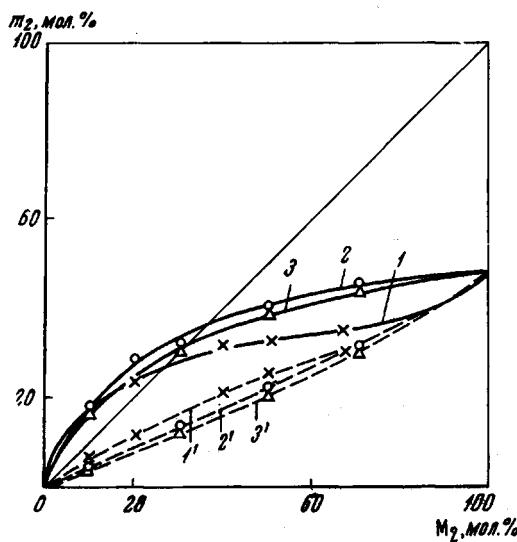


Рис. 1

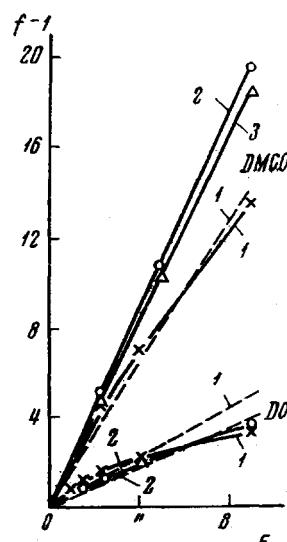


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость состава сополимеров стирола с МК и ее моноэфирами от состава исходной смеси мономеров:
1, 1' — МК; 2, 2' — МДМ; 3, 3' — МОМ; 1, 2, 3 — в ДО, 1', 2', 3' — в ДМСО

Рис. 2. Кривые сополимеризации стирола с МК и ее моноэфирами, построенные с использованием различных уравнений сополимеризации:
1 — МК; 2 — МОМ; 3 — МДМ; x, O, Δ — экспериментальные точки; сплошные кривые — по уравнению (1); пунктирные — по уравнению (2)

изменяют электроположительность двойной связи и, соответственно, активность соединения.

В зависимости от природы растворителя количественный эффект этого влияния различен.

Параметры сополимеризации стирола (M_1) с малеиновой кислотой и ее моноэфирами (M_2)

Сомономер	Растворитель	I		II	
		без учета предпоследнего звена, r_1	с учетом предпоследнего звена	r_1	r_1'
МК	ДО	0,56	0,30	4,0	
	ДМСО	1,55	1,5	3,5	
МОМ	ДО	0,46	0,42	0,7	
	ДМСО	2,16	—	—	
МДМ	ДО	0,41	0,38	0,5	
	ДМСО	2,03	—	—	

Учитывая, что в выбранных нами системах взаимодействуют сильно-полярные соединения (карбоксилсодержащие), не способные к гомополимеризации, с неполярным стиролом, при расчете констант сополимеризации можно воспользоваться уравнением (1), учитывающим влияние

предпоследнего звена реакционной цепи [3]:

$$f - 1 = r_1'F \frac{1 + r_1 F}{1 + r_1' F}, \quad (1)$$

где $f = m_1 / m_2$ и $F = M_1 / M_2$.

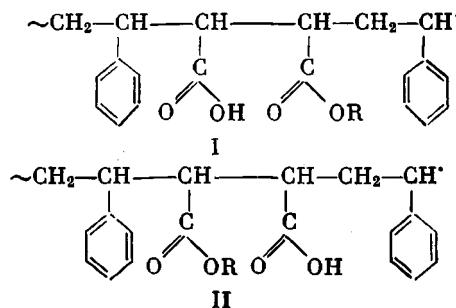
Значения r_1 и r_1' , рассчитанные по методу проб и ошибок [4], приведены в таблице (графа II).

На рис. 2, где нанесены экспериментальные точки и кривые, рассчитанные по уравнению (1) и по уравнению $f - 1 = r_1 F$ (2), не учитывающему влияние предпоследнего звена реакционной цепи, видно, что кривые, полученные при использовании уравнения (1), дают лучшее приближение к экспериментальным точкам, чем кривые, построенные по уравнению (2). Это свидетельствует о заметном влиянии предпоследнего члена реакционной цепи на активность изучаемых сомономеров при сополимеризации.

Анализируя данные таблицы и рис. 2, можно заметить, что влияние предпоследнего члена при сополимеризации в ДО проявляется значительно сильнее, чем при сополимеризации в ДМСО. Это свидетельствует о более сильном взаимодействии ДМСО с карбоксильными группами, что обеспечивает экранирование полярных групп мономера и уменьшает влияние предпоследнего звена. В случае менее полярных моноэфиров в среде ДМСО это влияние вообще не наблюдается и экспериментальные точки лежат на кривых, описываемых уравнением (2).

Сравнивая данные о сополимеризации стирола с МК и ее моноэфирами, нетрудно заметить, что в случае моноэфиров даже в среде ДО влияние предпоследнего звена намного слабее, чем в случае МК.

Если учесть, что в процессе роста цепи присоединение моноэфиров МК может происходить двумя различными способами:



то, вероятно, большинство молекул моноэфира присоединяется по схеме I. В этом случае длинный спиртовый заместитель может экранировать полярные группы и существенно уменьшать влияние предпоследнего звена. Если бы присоединение моноэфира шло по схеме II, то влияние предпоследнего звена было бы таким же, как и в случае сополимеризации МК со стиролом.

Экспериментальная часть

Стирол, ДО и ДМСО очищали по методике, описанной в [1]. МК использовали марки ч.д.а. без дополнительной очистки.

МОМ и МДМ синтезировали взаимодействием эквимолярных количеств малеинового ангидрида и соответствующего спирта при 90°. МОМ имел d_{4}^{20} 1,027 и т. пл. 37,4°, а МДМ — d_{4}^{20} 1,051 и т. пл. 47,1°.

Сополимеризацию проводили до конверсии 3—5% в ампулах при 60° в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (0,3%). Во всех опытах поддерживали постоянное мольное соотношение карбоксилсодержащее соединение: растворитель, равное 1 : 4.

Состав сополимеров рассчитывали по содержанию карбоксильных групп и по данным элементарного анализа.

Выводы

1. Установлено, что природа электронодонорных растворителей существенно влияет на активность малеиновой кислоты и ееmonoэфиров в процессах сополимеризации со стиролом.

2. Показано, что эффект предпоследнего звена реакционной цепи более ярко выражен в растворителях, обладающих слабыми электронодонорными свойствами, и значительно ослабляется или вообще не проявляется в сильных электронодонорных растворителях.

Научно-исследовательский институт
полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию
30 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Николаев, В. М. Гальперин. Высокомолек. соед., A9, 2469, 1967.
2. M. Fine man, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
3. W. C. Barb, J. Polymer Sci., 11, 117, 1953.
4. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.

УДК 541.64:678.71

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ГАЛОИДПРОИЗВОДНЫХ С ДИНАТРИЙАЦЕТИЛЕНИДОМ

Я. М. Паушкин, А. Ф. Лунин, В. А. Александрова

Паушкиным и Марковым предложен метод получения полимеров с системой сопряженных связей по реакции дегидрогалоидполимеризации дигалоидпроизводных с карбидом кальция [1, 2]; метод представляет большой интерес, поскольку, во-первых, позволяет в одну стадию (без выделения промежуточных соединений с тройными связями) получать поливинилены, исходя из доступных мономеров, во-вторых, синтезируемые полимеры с сопряженными связями обладают рядом специфических свойств: термостабильностью, электропроводностью, интересными катализитическими и ингибирующими свойствами.

В данной работе изложены результаты исследования поликонденсации дигалоидпроизводных с динатрийацетиленидом (ДНАЦ). Выбор карбида натрия обусловлен как высокой активностью карбидов щелочных металлов, так и возможностью синтеза их с удовлетворительной степенью чистоты.

Немецкими учеными предложен одностадийный метод получения карбидов щелочных металлов в высококипящей инертной среде; при этом карбид натрия описан как коричневый порошкообразный продукт с содержанием основного вещества 60—70% [3]. В результате исследования указанного метода и устранения некоторых недостатков нам удалось синтезировать ДНАЦ в виде белого порошкообразного продукта с содержанием основного вещества 95—100%.

В качестве галоидпроизводных в реакции поликонденсации использовали α, β -дигалоидпропионаты. При этом для изучения влияния длины боковой цепи полимеров с сопряженными связями на их растворимость были взяты метил-, бутил- и гептилдигалоидпропионаты*.

Реакцию поликонденсации ДНАЦ с галоидсодержащими соединениями проводили в высококипящей инертной среде, при этом температуру процесса меняли от 200 до 300°. Полноту протекания реакции контролировали определением ДНАЦ в продуктах реакции, а также по количеству бромистого натрия, образующегося в результате поликонденсации.

* Полимеры на основе бутил- и гептилдигалоидпропионатов получены впервые.