

личие от самого ПВГ), набухали в воде, пиридине, диоксане и уксусной кислоте.

Аллиловые эфиры ПВГ, содержащие 38—51 мол. % эфирных групп, растворялись в уксусной кислоте и размягчались при 143—125°.

Бензиловый эфир ПВГ, содержащий 37,8 мол. % бензиловых групп, растворялся в 20%-ной водной щелочи, но набухал в бензоле и диметилформамиде, и размягчался при 161°, но при степени замещения 62,3 мол. % полностью растворялся в ацетоне, бензоле, пиридине, дихлорэтане и имел температуру размягчения 115—120°.

Выводы

1. Получены не описанные ранее простые эфиры поливиниленгликоля и сополимеров винилового спирта и виниленгликоля.
2. Увеличение количества гликоловых групп в сополимере винилового спирта и виниленгликоля несколько повышает степень их эфиризации.
3. Присоединение эфирных групп при невысоком содержании звеньев виниленгликоля в сополимере идет в основном к гидроксильным группам звеньев винилового спирта.
4. Условия эфиризации значительно влияют на степень замещения, причем это влияние особенно заметно при получении аллиловых и бензиловых эфиров.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
12 I 1968 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. М. Климова, А. М. Курас, В. В. Степанов, Н. И. Харламова, Ж. прикл. химии, 37, 1152, 1964.
2. Л. Е. Клубикова, О. М. Климова, Т. О. Панина, Ж. прикл. химии, 38, 459, 1965.
3. F. Pregl, W. A. Roth, Die quantitative organische Microanalyse, Springer, Wien, 1949.
4. L. Malaprade, Compt. rend., 186, 392, 1928; Bull. Soc. chim. France, 43, 683, 1928.

УДК 66.095.26:(678.746+678.41)-13

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА С КАУЧУКОМ

*В. В. Зайцева, Ю. С. Зайцев, В. И. Синица,
В. Д. Енальев*

Известно, что одним из наиболее распространенных методов получения высокопрочных полимеров является сополимеризация винильных мономеров с натуральными или синтетическими каучуками. Введение натурального каучука [1, 2] в полимеризационную систему уменьшает скорость процесса и молекулярный вес получаемого гомополимера. Привитые сополимеры образуются как в результате реакции инициирования цепей каучука непосредственно радикалами перекиси, так и в результате реакций передачи цепи [3].

Представляло интерес определить роль каучука в процессе образования микроструктуры привитых сополимеров и изучить влияние моно- и диперекисей на кинетику сополимеризации стирола с полибутадиеновым каучуком.

Методика эксперимента

В стироле, очищенном известным методом [4] (содержание основного вещества 99,7%), растворяли определенное количество полибутадиенового каучука, содержащего 35% цис-, 54% транс-формы и 11% 1,2-групп. Молекулярный вес каучука составлял 296 000, вязкость по Муни — 55; количество примесей не превышало 0,07%, в том числе ионы металлов: Fe^{2+} — 0,0034%, Ca^{2+} — 0,033%. Растворение осуществляли в токе азота при комнатной температуре и механическом перемешивании до получения гомогенного раствора. Полноту растворения определяли при помощи метода фазово-контрастной микроскопии.

Сополимеризацию проводили дилатометрическим методом при $90 \pm 0,1^\circ$ до конверсии 10—30%. Концентрацию инициатора (содержание основного вещества не ниже 98,5%) изменяли в пределах $5,0 \cdot 10^{-4}$ — $8,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Концентрация стирола и каучука 7,71 и 0,87 моль/л, соответственно.

Глубину сополимеризации рассчитывали по формуле:

$$S = \frac{\Delta V \cdot 100}{(a - b)k},$$

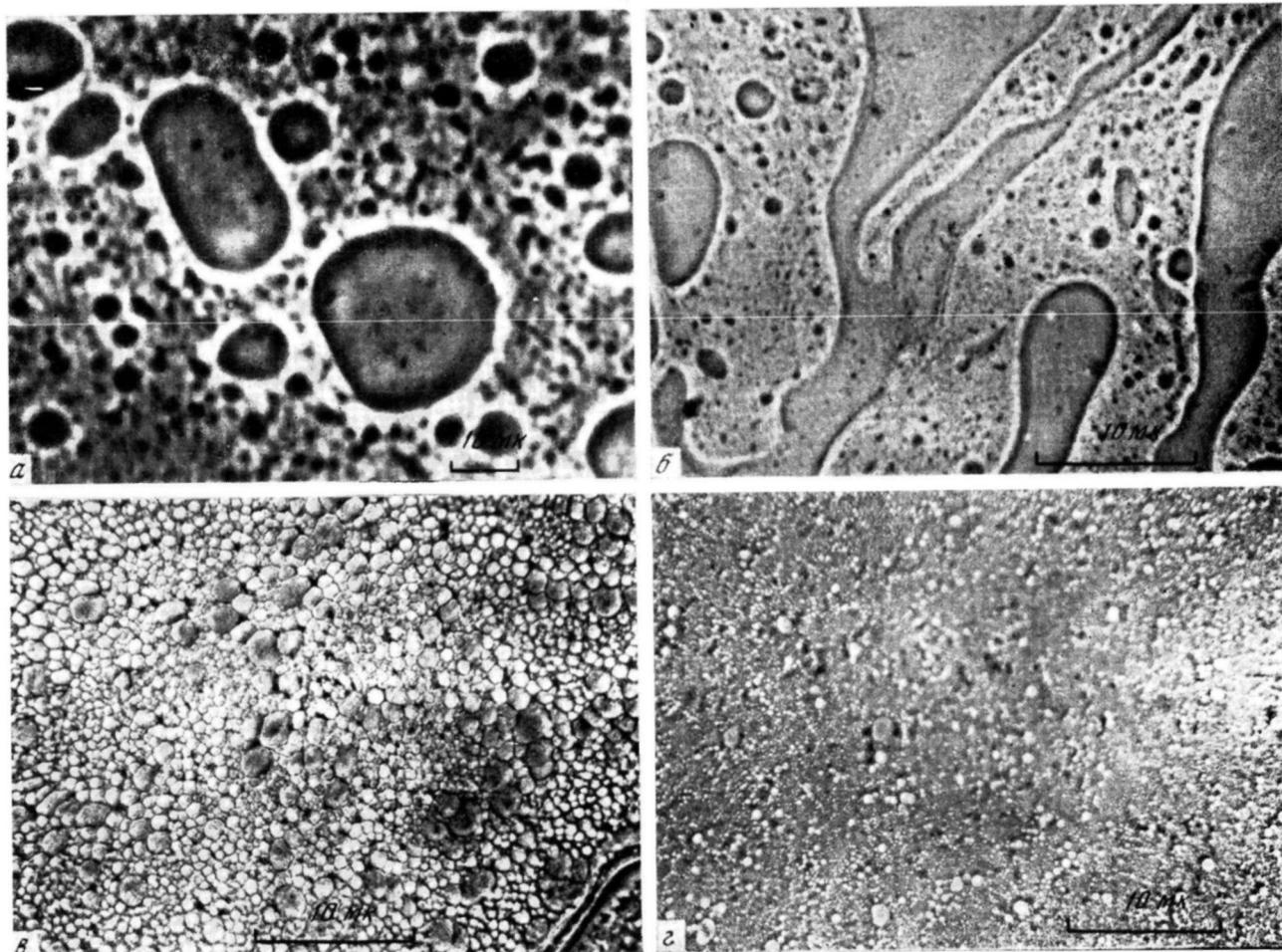
где S — глубина сополимеризации, %; ΔV — изменение объема реакционной массы за время t , мин.; a — объем реакционной массы, мл; b — объем, занимаемый каучуком, мл; k — изменение объема системы при конверсии, равной 1% и зависящей от температуры [4].

По тангенсу угла наклона кривых глубина сополимеризации — времени вычисляли скорость сополимеризации. Образование каучуковых частиц в процессе полимеризации изучали при помощи метода фазово-контрастной микроскопии. Полученный полимер выделяли осаждением из бензольного раствора метанолом, высушивали до постоянного веса и определяли степень прививки (f_g) по методике [5].

Результаты и обсуждение

Изучение процесса полимеризации при помощи метода фазово-контрастной микроскопии показало, что полимеризационная система, представляющая собой в начале процесса гомогенный раствор каучука в стироле, с глубиной превращения стирола в полистирол разделяется на две фазы — каучуковую и полистирольную. Так, при конверсии 6—7% (учитывая концентрацию каучука в системе) полистирольная фаза распределена в виде темных частиц в непрерывной фазе каучука (рисунок, а, см. вклейку к стр. 90). По мере протекания полимеризации объем полистирольной фазы возрастает и наступает такой момент, когда полистирольная фаза становится слишком большой, чтобы быть дисперсной. Каучуковая фаза в это время становится слишком малой, чтобы быть непрерывной. В этот момент наступает инверсия фаз, представленная на рисунке, б. После инверсии фаз полистирольная фаза становится непрерывной, каучуковая — дисперсной (светлые частицы). При полимеризации стирола в присутствии 0,87 моль/л полибутадиенового каучука инверсия фаз наступает при глубине полимеризации 10—14%. Таким образом, изучаемая нами полимеризационная система представляет собой полимерную эмульсию, состоящую из раствора двух несмешивающихся в общем растворителе (стирол) полимеров: полимер А — полибутадиеновый каучук и полимер В — полистирол.

Образующийся привитый сополимер АВ выполняет функции стабилизатора, способствуя получению стабильной полимерной эмульсии, в которой предотвращается расслоение системы при сохранении фазового разделения. Молекулы привитого сополимера располагаются на поверхности раздела фаз таким образом, что скелет полимера А локализуется в растворе полимера А, с которым он совместим, а привитые боковые цепи полимера В локализуются в растворе полимера В, с которыми они также совместимы [6]. Накопление привитого полимера на поверхности раздела фаз полимерной эмульсии приводит к образованию эффективных барьеров коалесценции, поскольку каждая капля несет оболочку полимера противоположного типа. В данном случае каждая капля полибутадиенового каучука покрывается оболочкой цепей полистирола, которые являются боковыми ответвлениями привитого сополимера. Увеличение концентрации привитого сополимера на поверхности раздела фаз полимерной эмульсии способ-



Состояние полимерной эмульсии при полимеризации стирола в присутствии 0,87 моль/л полибутиданевого каучука ($\times 950$):

α — перед точкой инверсии фаз,
β — в момент инверсии фаз, γ —
после точки инверсии фаз, δ —
при глубине полимеризации 24,7%.

ствует повышению стабильности и уменьшению размера капли (рисунок, в, г). Для более легкого образования каучуковых частиц и лучшего распределения привитого сополимера на поверхности раздела фаз процесс полимеризации проводили при механическом перемешивании (80 об/мин). Как показали исследования, образование стабильных, сферической формы частиц каучука в процессе полимеризации непосредственно не связано с природой перекиси. Однако эта взаимосвязь обнаруживается посредством скорости полимеризации (достижение 25%-ной и более высокой глубины полимеризации) и скорости образования полимера АВ.

Исходя из уравнений для определения концентрации радикалов в полимеризационной системе и скорости инициирования, общую скорость полимеризации в зависимости от концентрации реагирующих веществ можно представить в следующем виде:

$$v = \frac{C}{1 + A [P_K]} [M][I]^{1/2},$$

где v — общая скорость процесса; $[M]$, $[I]$ и $[P_K]$ — концентрация мономера, инициатора и каучука, соответственно; C и A — постоянные.

Определив C по данным полимеризации стирола в присутствии выбранных перекисных соединений (см. таблицу), рассчитывали A , которая в данном случае равна 0,598.

Влияние природы перекисных соединений на процесс полимеризации стирола в присутствии полибутадиенового каучука

Инициатор	$C \cdot 10^6$	$v \cdot 10^5$, моль/л·сек	$S, \%$	$f, \%$
1,1-Ди-(трет.гексилперокси)-циклогексан	28,64	112,60	24,78	19,51
2,2-Ди-(трет.бутилперокси)бутан	17,42	68,50	24,52	—
Перекись третичного гексила	7,28	28,65	10,70	5,75
Перекись третичного бутила	6,52	25,64	43,70	36,77
Гидроперекись кумола	18,92	74,38	24,36	16,87
Перекись дикумила	8,32	32,73	38,80	32,53

В таблице приведены сравнительные данные о скорости процесса и степени прививки при инициировании полимеризации изученными перекисными соединениями (концентрация $6,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Из таблицы видно, что глубина полимеризации, равная 25%, и определенное количество привитого полимера АВ достигаются примерно в 3—4 раза быстрее в присутствии 1,1-ди-(трет.гексилперокси)циклогексана, чем в присутствии любой диалкильной перекиси, и в 1,5 раза быстрее, чем при инициировании гидроперекисью кумола.

Введение в полимеризационную систему 0,02% нормального лаурилмеркаптана (регулятор роста цепи) практически не изменяет скорость полимеризации. Степень прививки в данном случае уменьшается примерно в 1,4—1,7 раза.

Выводы

1. Методом фазово-контрастной микроскопии показано, что образование микроструктуры полимера протекает в результате перехода каучуковой фазы из непрерывной в дискретную. Величина и форма частиц каучука зависят от образования и распределения на поверхности раздела фаз привитого полимера.

2. Диперекисные соединения являются более эффективными инициаторами, чем применяемые в промышленности диалкильные перекиси.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Scanlan, Trans. Faraday Soc., 50, 756, 1954.
2. P. W. Allen, F. M. Merret, J. Scanlan, Trans. Faraday Soc., 51, 95, 1955.
3. J. Smets, M. Claes en, J. Polymer Sci., 8, 289, 1952.
4. В. В. Зайцева, В. Д. Евальев, А. И. Юрченко, Высокомолек. соед., A9, 1958, 1967.
5. Y. Minoura, Y. Mogi, M. Imoto, Makromolek. Chem., 24, 205, 1957.
6. G. E. Molau, J. Polymer Sci., A3, 4235, 1965.

УДК 66.095.26.678.743

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ХЛОРИСТОГО ВИНИЛА В ПРИСУТСТВИИ *бис*-(1-ГИДРОПЕРОКСИЦИКЛОГЕКСИЛ) ПЕРЕКИСИ

A. И. Кириллов, Ю. А. Зверева

Как было замечено ранее [1], процесс полимеризации хлористого винила (ХВ) в присутствии *бис*-(1-гидропероксициклогексил)перекиси



в качестве инициатора имеет ряд специфических осо-

бенностей. Так, наличие в системе водной фазы в сильной степени замедляет скорость полимеризации и приводит к образованию очень пористого поливинилхлорида (ПВХ). Увеличение концентрации инициатора выше определенной «критической» величины резко меняет характер процесса и свойства получаемого полимера.

Представлялось интересным исследовать закономерности полимеризации ХВ и выяснить механизм инициирования процесса *бис*-(1-гидропероксициклогексил)перекисью, содержащей две гидроперекисных и одну диалкилперекисную цепочки.

Экспериментальная часть

бис-(1-Гидропероксициклогексил)перекись получали из циклогексанона и перекиси водорода методом, описанным в [2]. После перекристаллизации из *n*-гептана содержание основного вещества по активному кислороду составляло около 99%, т. пл. 82°.

Кинетические кривые полимеризации ХВ (в массе) рассчитывали из кривых на-
копления полимера, определяемых дилатометрическим методом и методом сухого остатка. Заполнение дилатометров проводили в вакууме по методике, описанной в [3].

Определение константы передачи цепи через инициатор вели по среднему коэф-
фициенту полимеризации; при этом исследовали зависимость величины $\Sigma v_n / v$ (отно-
шение суммы величин скоростей всех реакций передачи к величине скорости полиме-
ризации) от концентрации инициатора. Каждую константу передачи цепи через
инициатор определяли по углу наклона полученной прямой [4].

Средний коэффициент полимеризации \bar{P} рассчитывали из характеристической
вязкости растворов полимера (полученного при степени превращения 2,8–3,5%)
в циклогексаноне по уравнению, предложенному для блочного ПВХ со средним
коэффициентом полимеризации 250–500 [5]: $\bar{P} = 770 \cdot [\eta]^{1,31}$.