

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦЕПИ СОПОЛИМЕРОВ α -ХЛОРАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

В. П. Барабанов, В. М. Центовский

Сополимеризация акриловых кислот с различными непредельными соединениями в большинстве случаев приводит к образованию статистических сополимеров с равновероятным распределением мономерных звеньев в макромолекуле [1]. Но в случае α -галоидакриловых кислот и их эфиров предполагалась возможность определенной упорядоченности в расположении звеньев [2].

С целью исследования структуры макромолекуллярной цепи нами использовался метод потенциометрического титрования. Объектами исследования служила α -хлоракриловая кислота (ХАК) в мономерной, гомополимерной и сополимерной (с метилметакрилатом) форме [3].

Для улучшения условий титрования реакцию проводили в диметилформамиде, являющимся хорошим дифференцирующим растворителем с относительно высокой диэлектрической постоянной (36,7) [4]. В качестве титранта использовался метанольный раствор гидроокиси тетраэтиламмония.

Результаты титрования приведены на рисунке. Как видно из

Кривые потенциометрического титрования растворов сополимеров ХАК (мол. %): 1—1, 2—5, 3—10, 4—15

хода кривых, наиболее четкий скачок титрования наблюдается для растворов сополимера с 1%-ным содержанием ХАК. Это свидетельствует о том, что распределение ионогенных групп равномерно в макромолекуллярной цепи, и вследствие незначительной кислотности каждая карбоксильная группа проявляет свои индивидуальные свойства. (Следует отметить, что даже в растворе мономерной кислоты такого резкого скачка не наблюдается вследствие возможной ассоциации.)

Увеличение концентрации кислоты в исходной реакционной смеси приводит к тому, что в образующейся макромолекуле статистически распределются уже не отдельные звенья, а группы звеньев, проявляющие свойства дикарбоновой кислоты. Это подтверждается наличием двух скачков на кривой титрования сополимеров с содержанием 5, 10 и 15% ХАК. Дальнейшее увеличение содержания кислоты в сополимере приводит к тому, что взаимное влияние соседних карбоксильных групп становится соизмеримым с индукционным влиянием димеризованных звеньев, и полимер начинает проявлять себя как полиосновная кислота. Подобное явление при большой плотности ионогенных групп наблюдалось и для сополимеров малеиновой кислоты [5].

Приведенные данные потенциометрического титрования позволяют сделать заключение, что ХАК сополимеризуется с метилметакрилатом с образованием групп звеньев, проявляющих свойства дикарбоновых кислот. Предлагаемый метод неводного титрования может быть использован для характеристики структуры макромолекуллярных цепей.

Выводы

Методом потенциометрического титрования в диметилформамиде исследовалось строение макромолекулярной цепи сополимеров на основе α -хлоракриловой кислоты и метилметакрилата. При содержании кислоты 5, 10 и 15 мол. % на кривых титрования отмечаются два скачка потенциала, что связывается со статистическим распределением в макромолекуле димеризованных звеньев кислоты.

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

Поступила в редакцию
2 I 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Смейтек, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 4, 429, 1962.
 2. C. S. Marvel, J. C. Cowan, J. Amer. Chem. Soc., 61, 3156, 1939.
 3. С. М. Кочергин, В. П. Барабанов, В. М. Центовский, Изв. ВУЗов СССР, Химия и химич. технология, 8, 301, 1959.
 4. В. М. Центовский, В. П. Барабанов, Р. В. Хайруллин, Труды Казанского химико-технологического института, вып. 36, 296, 1967.
 5. M. Nagasawa, J. Amer. Chem. Soc., 82, 5070, 1960.
-