

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) XII

1970

№ 8

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

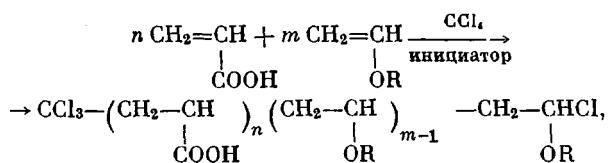
УДК 541(24+64):678.744

**О РЕГУЛИРОВАНИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ПОЛИМЕРА
ПУТЕМ ДОБАВЛЕНИЯ ВИНИЛЬНЫХ ЭФИРОВ
ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В СРЕДЕ CCl_4**

С. А. Волгина, Ю. Г. Кряжев, И. Д. Калихман

При сополимеризации двух мономеров в присутствии регулятора цепи, например CCl_4 , следует ожидать проявления ряда интересных закономерностей. Так, если мономер А значительно превосходит мономер Б по величине константы передачи цепи, то обрыв реакционных цепей будет происходить, в основном, на радикалах А. Это приведет к образованию полимера с определенными концевыми группами (ACl при использовании CCl_4). С другой стороны, добавление даже небольших количеств мономера А к мономеру Б в присутствии регулятора цепи должно значительно понижать молекулярный вес образующегося полимера и, следовательно, повышать эффективность регулирования коэффициента полимеризации (\bar{P}).

Для проверки высказанных предположений нами была исследована сополимеризация акриловой кислоты (АК) с винилацетатом (ВА) и винилбутиловым эфиром (ВБЭ) в среде CCl_4 . Ранее было показано, что при теломеризации в среде CCl_4 ВА [1] и ВБЭ [2] образуют низкомолекулярные, а АК — высокомолекулярные продукты [3], что свидетельствует о больших различиях между выбранными мономерами в величинах констант передачи цепи через CCl_4 . Следовательно, сополимеризация в данном случае должна протекать преимущественно по схеме



где $R = \text{COCH}_3, \text{C}_4\text{H}_9$.

Концевые α -хлорэфирные группы образующегося сополимера должны легко гидролизоваться с образованием альдегидных групп [4] и, следовательно, сополимеризация АК с винильными эфирами, по-видимому, может служить удобным методом получения полимера с концевыми альдегидными группами.

В табл. 1 сопоставлены результаты гомополимеризации (теломеризации) и сополимеризации АК и ВА в присутствии CCl_4 .

Как видно из приведенных данных, продукт совместной полимеризации содержит около 10% растворимой в бензole фракции. Эта фракция нерасторима в воде и по внешнему виду и ИК-спектру аналогична теломеру винилацетата, полученному в тех же условиях в отсутствие АК [1]. Фрак-

Таблица 1
Результаты гомополимеризации и сополимеризации АК и ВА в присутствии CCl_4
(Продолжительность реакции 4 часа)

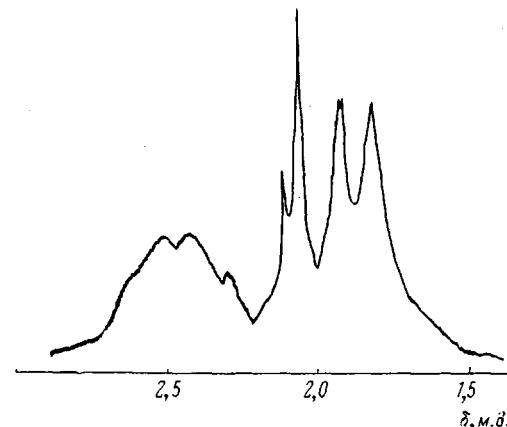
Полимер	Соотношение исходных реагентов, моли			Содержание бензола в реакционной среде, вес. %	Температура реакции, $^{\circ}\text{C}$	Выход, %	Содержание в продукте Cl, %	Средний коэффициент полимеризации
	АК	ВА	CCl_4					
Сополимер АК и ВА: фракция, растворимая в бензole фракция, нерастворимая в бензole	0,61	0,39	2,5	25	70	6,1	32,10	3,35
Теломер ВА	—	1	3,19	25	70	68,5	1,15	160
Гомополимер АК	1	—	2,05	80	80	60,4 82,1	39,73 0,41	2,3 425

ция, нерастворимая в бензole, так же как и гомополимер АК, полностью растворима в воде.

ИК-спектр этой фракции почти идентичен спектру гомополимера АК (сильное поглощение в области $1700 - 1750 \text{ см}^{-1}$ и полосы при $940, 1250$ и 1410 см^{-1} , характерные для COOH-группы), однако содержит полосу поглощения CH_3 -групп при 1365 см^{-1} , что свидетельствует о наличии в продукте некоторого количества звеньев ВА. Таким образом, нерастворимая в бензole фракция, по-видимому, представляет собой сополимер АК и ВА.

Участие ВА в образовании полимера, как и следовало ожидать, привело к значительному понижению среднего коэффициента полимеризации по сравнению с гомополимером АК* (табл. 1).

Образование сополимера подтверждает спектр ЯМР (рисунок) раствора продукта в D_2O . Два широких сигнала при $1,60 - 2,35$ и $2,35 - 2,80 \text{ м. д.}$ относятся соответственно к $-\text{CH}_2$ и $>\text{CH}$ -группам цепи полимера. Сигнал при $2,05 \text{ м. д.}$ принадлежит протонам ацетатных групп. Сигнал при $2,12 \text{ м. д.}$ обусловлен присутствием уксусной кислоты (установлено добавлением уксусной кислоты). Интенсивность этого сигнала возрастает во времени, что обусловлено гидролизом концевых α -хлорэфирных групп, в результате



Спектр ЯМР сополимера АК и ВА (табл. 1,
фракция, нерастворимая в бензole)

которого образуется уксусная кислота. Приблизительный расчет по площадям соответствующих сигналов спектра ЯМР показывает, что на каждые 5 групп $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ приходится одна группа CH_3 и, следовательно, АК и ВА присутствуют в сополимере в отношении $4:1$, т. е. $n/m \approx 4$.

Исследование влияния различных факторов на состав сополимеров и содержание в них Cl показало, что увеличение исходного соотношения ВА:АК приводит к резкому понижению значений \bar{P} (табл. 2) и выхода

* Необходимо учитывать, что гомополимеризация АК в условиях, полностью соответствующих совместной полимеризации, протекает со взрывом, и поэтому в табл. 1 приведены результаты полимеризации АК при большом разбавлении бензолом. Следовательно, полученному сополимеру с $\bar{P} = 160$ соответствует гомополимер АК с $\bar{P} \gg 425$.

Таблица 2
Влияние соотношения мономеров на выход, состав и
коэффициент полимеризации продукта
(75°, мольное соотношение $\text{CCl}_4 : (\text{АК} + \text{ВА}) = 1$,
продолжительность реакции 5 час.)

Мольное соотношение АК : ВА	Выход, %	Содержание Cl в продукте, %	\bar{P}	Содержание АК в продукте *, %
1 : 9	10,3	3,04	60	50
1 : 4	24,3	1,26	150	65
1 : 1	33,5	0,56	350	70
4 : 1	82,4	0,36	545	85

* Определено приближенно, по данным титрования 0,1 н. NaOH в водной среде.

Таблица 3
Влияние состава реакционной смеси на коэффициент
полимеризации продукта
(Продолжительность реакции 5 час.).

Мольное соотношение АК : ВА	Мольное соотношение $\text{CCl}_4 : (\text{АК} + \text{ВА})$	Температура, °C	Содержание Cl в продукте, %	\bar{P}
1 : 4	5 : 1	90	7,55	23
1 : 1	5 : 1	90	2,52	76
4 : 1	5 : 1	90	0,38	517
1 : 1	10 : 1	96	2,59	73
1 : 1	20 : 1	96	2,95	64

продукта, но лишь к небольшому уменьшению содержания АК в сополимере. Так, при понижении содержания АК в исходной смеси в 8 раз \bar{P} уменьшается почти в 9 раз, выход — в 8 раз, содержание АК в сополимере — всего на 35 %.

При разбавлении реакционной смеси CCl_4 , \bar{P} значительно понижается, а влияние соотношения ВА:АК на величину \bar{P} становится еще более существенным (табл. 3).

Эффективность регулирования молекулярного веса должна значительно возрасти при замене ВА простыми винильными эфирами, образующими настолько активные радикалы, что по этой причине они обычно не способны к свободно-радикальной гомополимеризации. Действительно, при полимеризации АК в присутствии ВБЭ (табл. 2) образуется полимер с коэффициентом полимеризации 48, что более чем в 7 раз ниже значения, полученного при использовании ВА. Содержание АК в полученном полимере составляет 90 %, а ИК-спектр идентичен спектру полиакриловой кислоты.

Из приведенных выше данных следует, что в присутствии винильных эфиров и CCl_4 обрыв цепи при полимеризации АК происходит преимущественно в результате передачи цепи от радикала винильного эфира. Добавление винильных эфиров при свободно-радикальной полимеризации мономеров, обладающих высокой константой роста цепи, может служить удобным методом регулирования коэффициента полимеризации.

Экспериментальная часть

Мономеры и CCl_4 — реагенты марки х.ч.— подвергали очистке по общепринятым методикам до чистоты не менее 99,9 % (определяли методом газожидкостной хроматографии).

Опыты, приведенные в табл. 1 и 2, и сополимеризацию с винилбутиловым эфиром проводили в колбе емкостью 250 мл с перемешиванием в токе азота. В качестве ини-

циатора использовали перекись бензоила в количестве 0,5% от суммарного веса мономеров.

Опыты, результаты которых приведены в табл. 3, проводили в запаянных ампулах емкостью 50 мл, продутых азотом. Полимеры подвергали длительной экстракции (несколько дней) бензолом в аппарате Сокслета и сушили в вакууме при комнатной температуре.

Спектры ЯМР снимали на приборе JNM-3H-60 с рабочей частотой 60 МГц при 60° в 10%-ных растворах полимеров в D₂O. В качестве внутреннего эталона применяли тексаметилдисилоксан.

Съемку ИК-спектров проводили на спектрометре UR-10 в области 400—3600 см⁻¹, запрессовывая полимеры в таблетки с KBr по обычной методике.

Выводы

На примере свободно-радикальной полимеризации акриловой кислоты в присутствии винильных эфиров и CCl₄ показана возможность широкого регулирования молекулярного веса при полимеризации мономера с высокой константой роста цепи путем добавления мономера, характеризующегося высокой константой передачи цепи.

Иркутский институт
органической химии
СО АН СССР

Поступила в редакцию
4 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Ю. Г. Кряжев, С. А. Волгина, Л. И. Василенко, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 1914.
2. Е. Ц. Чуковская, А. А. Камышова, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 461.
3. С. А. Волгина, Ю. Г. Кряжев, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 1154. 1965.
4. А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 224.

УДК 541.6:620.183

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

*A. Н. Каменский, В. Ф. Мальцев, Н. М. Фодиман,
С. С. Волоцкий*

В работе [1] методом электронной микроскопии было показано, что при контакте двух несовместимых полимеров может иметь место локальная диффузия, в результате чего между полимерами образуется переходный слой, равновесная толщина которого зависит от природы полимеров.

Совершенно очевидно, что установленные закономерности формирования переходного слоя между полимерами должны сохраняться и в смесях полимеров. Данная работа посвящена исследованию структуры смесей несовместимых полимеров.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись смеси полистирола (ПС) эмульсионной полимеризации ($M = 4 \cdot 10^5$) с бутадиенстирольным сополимером СКС-85 ($M = 6,4 \cdot 10^4$) в соотношениях 1 : 1 и 1 : 5. Смеси изготавливали двумя способами — из растворов и смешением на вальцах. По первому способу смешивали 5%-ные растворы полимеров в толуоле, и из смеси растворов получали пленки толщиной 0,5 мм, которые затем высушивали до постоянного веса при комнатной температуре. По второму способу полимеры смешивали на вальцах при 80—90°, причем ПС вводили в СКС-85 в виде порошка с диаметром частиц не более 60 мк. Из полученной смеси прессовали пластины толщиной 1 мм при 140° и давлении 50 кГ/см².