

личины α для гомополимеров весьма близки ($\alpha = 0,75$ в бензоле и $\alpha = 0,75$ в толуоле), в то время как значения K существенно различны.

Полагая (в первом приближении), что для растворов блок-сополимеров в этих растворителях величина α не зависит от их состава, а зависимость величины K от состава линейна, соотношение Марка — Куна — Хаувинка можно записать в следующем виде:

$$[\eta] = K(x) M_x^{\alpha} = [(K_1 + (K_2 - K_1)x) M^{\alpha}], \quad (1)$$

где K_1 и K_2 — значение параметра K для ПБ и ПС в данном растворителе, а x — состав сополимера.

На рис. 2 нанесены экспериментальные значения отношения $[\eta]/M^{\alpha}$ в зависимости от состава сополимера, вычисленные по данным табл. 2, а также по данным, приведенным в работе [3]. Как видно из рисунка, экспериментальные точки удовлетворительно группируются около прямых. Ординаты этих прямых при $x = 0$ и $x = 1$ в толуоле равны $3,1 \cdot 10^{-4}$ и $1,1 \cdot 10^{-4}$, а в бензоле $2,1 \cdot 10^{-4}$ и $0,9 \cdot 10^{-4}$. Эти значения близки к значениям констант для гомополимеров. В табл. 2 приведены значения молекулярных весов блок-сополимеров, рассчитанные по уравнению (1) с использованием этих констант. Согласие между рассчитанными и экспериментальными значениями молекулярных весов вполне удовлетворительное.

Выводы

1. Определены значения средневесовых молекулярных весов и характеристических вязкостей в бензоле и толуоле блок-сополимеров бутадиена со стиролом различного состава.

2. Значение константы K в уравнении Марка — Куна — Хаувинка линейно уменьшается с увеличением доли стирола в сополимере. Установленная зависимость константы K от состава позволяет определять молекулярный вес сополимера любого состава.

Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова
Научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
3 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
2. Polymer Handbook, G. Brondup, E. H. Immergut Eds., Interscience, N. Y., 1966, IV — 7.
3. L. A. Utracki, R. Simha, L. J. Tettet, J. Polymer Sci., 6, A-2, 2051, 1968.

УДК 541.64:547.314

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРОВ АЗОФЕНИЛЕНОВЫХ РАДИКАЛОВ С МОНОМЕРАМИ АЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА

*В. Н. Салауров, Ю. Г. Кряжев, М. И. Черкашин,
О. Г. Сельская, Е. Ф. Шибанова*

В предыдущем сообщении мы говорили о возможности синтеза полиен-полиариленов путем сополимеризации ацетиленовых соединений с радикалами, образующимися при распаде ароматических бисдиазосоединений [1].

В данной работе приводятся результаты более подробного исследования полученных продуктов, иллюстрирующие возможности регулирования структуры и свойств полимеров с системой сопряжения при использовании указанного метода синтеза.

В качестве объектов исследования были использованы полиазофенилен, полученный при восстановлении бензидин-бис-диазонийхлорида (БДА) солями металлов переменной валентности, и сополимеры, полученные в тех же условиях в присутствии фенилацетилена (ФА), ацетилендикарбоновой кислоты (АДК) или пропаргилового спирта (ПС). Общая характеристика и результаты анализа этих продуктов уже приводились ранее [1].

Сравнение рентгенограмм показывает существенные различия между сополимерами и полиазофениленом (ПАФ) (рис. 1). Так, для ПАФ наблюдается характерное для аморфных полимеров диффузное гало с двумя максимумами интенсивности, соответствующими периодам в 4,11 и 4,72 Å. Сополимеризация с ПС и АДК приводит к увеличению упорядоченности. На рентгенограммах сополимеров появляются дополнительные линии с $d = 3,36$ и $2,62$ Å для ПС и $d = 3,27$ и $2,40$ Å для АДК. По-видимому, это связано с увеличением интенсивности межмолекулярного взаимодействия вследствие образования водородных связей между карбоксильными или гидроксильными группами, что подтверждается ИК-спектрами, в которых наблюдается широкая размытая полоса поглощения с максимумом в области 3000 cm^{-1} .

Более высокая упорядоченность сополимеров с ПС и АДК соответствует более высоким значениям электропроводности и меньшим значениям энергии активации проводимости по сравнению с ПАФ [1].

Введение в макромолекулу звеньев фенилацетилена, содержащих фенильные группы в качестве боковых заместителей, приводит к разрыванию структуры и понижает степень упорядоченности продукта. На рентгенограмме сополимера с ФА имеется лишь широкое диффузное гало и очень слабая линия, соответствующая брэгговскому периоду $d = 2,92$ Å и прослеживаемая у всех сополимеров и ПАФ.

Ослабление межмолекулярного взаимодействия в сополимерах в результате введения в макромолекулу звеньев ФА проявляется также при сравнении термомеханических кривых сополимеров на основе ФА и ПС (рис. 2). Если у сополимера ПС не наблюдается существенной деформации вплоть до температуры разложения, то у сополимера с ФА наблюдается течение при 120° . Таким образом, введение звеньев ацетиленового мономера с неполярными заместителями в полиазофениленовую цепь, не нарушая систему сопряжения, увеличивает пластичность полимера, что может иметь практическое значение.

Существенное влияние на упорядоченность образующихся сополимеров оказывают условия разложения БДА. Использование солей Fe^{2+}

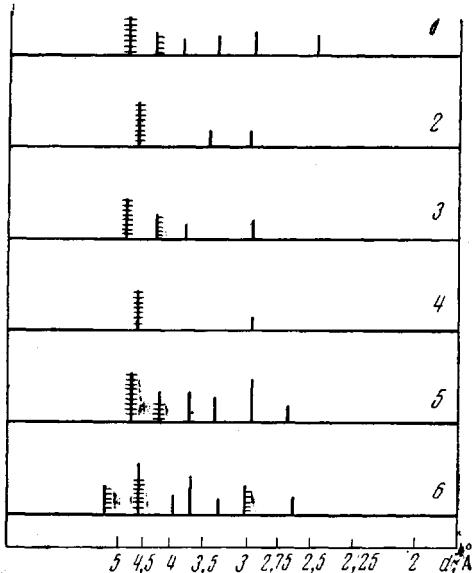


Рис. 1. Схемы рентгенограмм сополимеров:
1 — сополимер с АДК, 2 — сополимер с ПС (получен в присутствии Ti^{4+}), 3 — полиазофенилен, 4 — сополимер с ФА, 5 — сополимер с ПС (получен в присутствии Fe^{2+}), 6 — сополимер с ПС (фотохимический)

Характеристика сополимеров азофениленовых радикалов с пропаргиловым спиртом
(20°, время 6 час.)

Отношение БДА : ПС в реак- ционной смеси, моля	Восстановитель	Выход (%) от исходного ПС	Содержание ОН-групп, вес. %	$\eta_{уд}^*$	Концентрация парамагнитных частиц, $\times 10^{18}$ спин/г
1 : 0,1	TiCl ₃	36	2,0	0,032	3,6
1 : 0,25	TiCl ₃	88	2,2	0,039	5,2
1 : 0,5	TiCl ₃	154	2,9	0,035	8,6
1 : 0,75	TiCl ₃	239	4,3	0,032	9,8
1 : 1	TiCl ₃	293	4,5	0,028	13,1
1 : 1	FeSO ₄	332	3,8	0,026	8,6
1 : 1	Фотохимическое разложение	357	11,7	0,068	9,4

* Для 0,5%-ного раствора в анилине при 20°.

как более мягкого восстановителя, по сравнению с солями Ti³⁺, понижает скорость реакции, что создает благоприятные условия для образования более упорядоченной структуры. На рентгенограмме это отражается в уменьшении интенсивности диффузного гало и появлении большего числа рефлексов (см. рис. 1, схемы 2 и 5).

Содержание ПС в сополимере, определяемое по содержанию OH-групп, не изменяется при переходе от Ti³⁺ к Fe²⁺ и составляет ~30 мол. %.

Фотохимическое разложение БДА в присутствии ПС приводит к образованию сополимера, обладающего значительной степенью кристалличности и более высоким молекулярным весом ($\eta_{уд} = 0,068$). На рентгено-

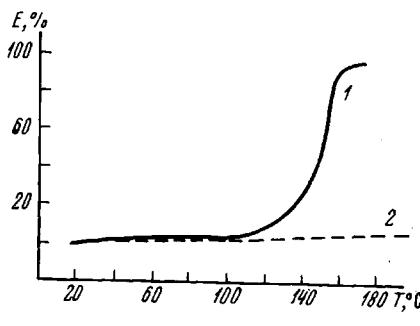


Рис. 2. Термомеханические кривые сополимера с ФА (1) и с пропаргиловым спиртом (2)

грамме этого сополимера появляется несколько дополнительных линий, а диффузное кольцо частично вырождается в линию, соответствующую $d=4,56 \text{ \AA}$. Одновременно резко возрастает содержание ПС в сополимере — до 11,7 мол. %. Увеличение упорядоченности в этом сополимере может быть связано со значительно более высоким содержанием звеньев ПС и, следовательно, образованием большего числа водородных связей между макромолекулами.

В спектрах флуоресценции сополимеров азофениленовых радикалов с ПС и ФА, снятых в растворе, наблюдаются широкие максимумы в области 465—510 мкм для сополимера с ФА и 480—555 мкм для сополимера с ПС. Это подтверждает наличие блоков сопряжения в указанных сополимерах, причем длина этих блоков заметно выше в сополимере с ПС и соответствует в среднем четырем — шести сопряженным связям [2]. Размытость максимума на спектре, а также пологий спад в длинноволновую область объясняется, по-видимому, полидисперсностью по длине блоков сопряжения в макромолекулах.

Бдвое большая интенсивность свечения сополимеров с ПС связана, очевидно, с большей степенью межмолекулярного взаимодействия по

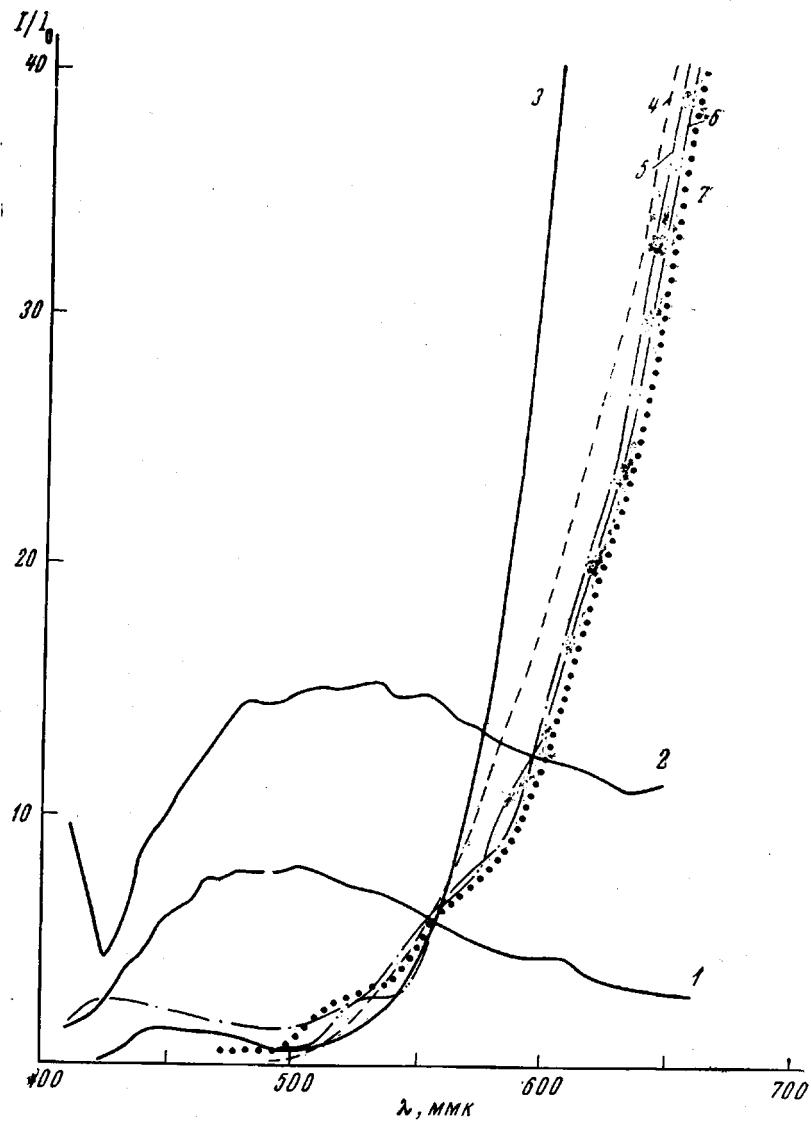


Рис. 3. Спектры флуоресценции сополимеров с ФА (1) и ПС в растворе (2) и сополимеров с ПС (твердый) при разном соотношении ПС : БДА (3–7) (0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0 соответственно)

сравнению с сополимером с ФА, так как известно, что усиление межмолекулярного взаимодействия обычно приводит к увеличению интенсивности флуоресценции [3].

Это подтверждается результатами исследования сополимеров, полученных при разном соотношении БДА: ПС (см. таблицу). Как видно из рис. 3, с увеличением содержания звеньев ПС в сополимере наблюдается рост интенсивности свечения с одновременным батохромным смещением флуоресценции. Такое смещение обычно связывается с увеличением средней длины блоков сопряжения [2] и находится в хорошем соответствии с увеличением концентрации парамагнитных частиц (см. таблицу).

Ранее сообщалось, что сополимеры азофениленовых радикалов с ПС обладают большей электропроводностью, чем ПАФ [1]. Как показывают приведенные выше данные, это, по-видимому, связано с увеличением длины блоков сопряжения и увеличением интенсивности межмолекулярного взаимодействия при введении в макромолекулу звеньев ПС.

Полученные сополимеры мало отличаются друг от друга по характеру термогравиметрических кривых (рис. 4). Распад начинается около 100° и протекает с невысокой скоростью в исследованном интервале температур (до 600°). Остаток после деструкции при 600° составляет не менее 35—50%. Таким образом, исследованные сополимеры обладают значительной термостойкостью.

Сополимеризация азофениленовых радикалов с ФА приводит к некоторому повышению начальной температуры распада по сравнению с ПАФ,

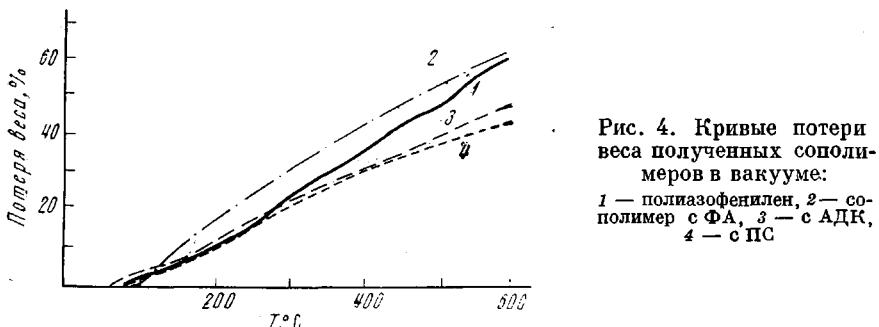


Рис. 4. Кривые потери веса полученных сополимеров в вакууме:
1 — полиазофенилен, 2 — сополимер с ФА, 3 — с АДК,
4 — с ПС

однако скорость распада для сополимера ФА на начальной стадии нагрева (250°) выше, что приводит к большей суммарной потере веса сополимером. Для ПАФ и сополимеров ПС и АДК вплоть до 250° наблюдается совпадение хода кривых термической деструкции. Однако при дальнейшем повышении температуры указанные сополимеры распадаются медленнее, и потеря веса при 600° составляет 45 и 50% соответственно против 63% для ПАФ.

Эти отличия в поведении различных сополимеров, по-видимому, объясняются протекающими при нагревании процессами дегидратации и декарбоксилирования в случае сополимеров с ПС и АДК, что приводит к образованию более развитой системы сопряжения и обусловленной этим повышенной термостойкостью по сравнению с ПАФ при высоких температурах.

Экспериментальная часть

В четырехгорлой колбе, емкостью 150 мл, снабженной мешалкой, капельной воронкой, трубкой для ввода азота и термометром, растворяли в водно-спиртовой среде (9 : 1) БДА, полученный по методике [4]. Количество растворителя брали в расчете на 2% раствора ацетиленового мономера в реакционной смеси. При перемешивании добавляли заданное количество мономера (ФА, АДК, ПС), термостатировали колбу, пропускали в нее азот и вносили восстановитель (2 моля на 1 моль БДА). Выпавший осадок через два часа отфильтровывали, промывали на фильтре 7%-ным раствором HCl, затем дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион Cl-. Полученный продукт очищали длительной экстракцией этанолом в аппарате Сокслета и сушили в вакууме до постоянного веса.

Дебаеграммы порошкообразных образцов снимали на приборе УРС-55а с использованием излучения Со $K\alpha$ и никелевого фильтра от β -излучения.

Термомеханические кривые получены на приборе Цетдина при скорости нагревания 100 град/час и ударном давлении на образец $0,8 \text{ кг/см}^2$.

Кривые потери веса в вакууме снимали на АТВ-1 при остаточном давлении $2-4 \cdot 10^{-4} \text{ мм}$ и при скорости нагревания 200 град/час .

Удельную вязкость измеряли с помощью вискозиметра Оствальда в 0,5%-ном растворе в анилине при 20° .

Спектры флуоресценции были сняты в порошках на приборе ИСП-51 с фотоумножителем. Относительную интенсивность рассчитывали с учетом чувствительности фотоэлемента.

Выходы

1. Исследованы некоторые свойства сополимеров азофениленовых радикалов с ацетиленовыми мономерами — пропаргиловым спиртом, фенил-ацетиленом и ацетилендикарбоновой кислотой.

2. На основании данных рентгенографии, термогравиметрии и спектров флуоресценции показано, что введение в макромолекулу полиазофенилена звеньев пропаргилового спирта и ацетилендикарбоновой кислоты приводит к увеличению упорядоченности и термостабильности и росту длины блоков сопряжения в макромолекуле.

3. Сополимер азофениленовых радикалов с фенилацетиленом, в отличие от полиазофенилена и других сополимеров, является термопластичным.

Иркутский институт органической
химии СО АН СССР
Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
3 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Г. Кряжев, Е. Ф. Семенова, М. И. Черкашин, В. Н. Салатров, А. А. Берлин, М. Ф. Шостаковский, Докл. АН СССР, 177, 846, 1967.
2. В. Ф. Гачковский, П. П. Кисилица, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А10, 528, 1968.
3. Е. J. Bowen, B. V. Goklehurst, Trans. Faraday Soc., 49, 1131, 1953.
4. М. Ф. Шостаковский, Ю. Г. Кряжев, Е. Ф. Семенова, Э. И. Бродская, Изв. СО АН СССР, 12, вып. 5, 1968.

УДК 541.64:547.322

РАДИАЦИОННО-ИНИЦИИРОВАННАЯ ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛХЛОРИДА

*А. М. Смирнов, В. И. Луховицкий, Р. М. Поздеева,
В. Л. Карпов*

В последнее время появляются работы по исследованию процесса радиационно-инициированной эмульсионной полимеризации винильных мономеров [1—3]. Исследователей привлекают широкие возможности способа эмульсионной полимеризации для получения полимеров. Наиболее полно исследован процесс радиационно-инициированной эмульсионной полимеризации стирола. Основные закономерности процесса хорошо согласуются с теорией Эварта — Смита, разработанной для химически-инициированной эмульсионной полимеризации стирола [4].

Цель данной работы — исследование процесса радиационно-инициированной эмульсионной полимеризации винилхлорида (ВХ). Радиационная полимеризация ВХ в газовой фазе и массе [5] исследована, однако нет упоминания о полимеризации ВХ в эмульсии под действием ионизирующего излучения. Исследование процесса радиационно-инициированной эмульсионной полимеризации ВХ интересно и тем, что мономер растворим в воде, и закономерности процесса химически-инициированной эмульсионной полимеризации ВХ отличаются от теории Эварта — Смита.

Методика эксперимента

Исходные вещества. Винилхлорид (ТУ 3897-53) трижды обезгаживали на вакуумной установке при замораживании. Чистоту мономера проверяли на хроматографе типа «Panchromatograph». Содержание примесей составляло не более 0,01%.

Эмульгатор К-30 (смесь натриевых солей алкилсульфокислот с числом углеродных атомов 12—18) трижды перекристаллизовывали из раствора в этиловом спирте. Содержание основного продукта — 92%.

Эмульгатор МК (смесь натриевых солей алкилсульфокислот с числом углеродных атомов 12—18). Содержание основного продукта 75%.

Лауриновая кислота МРТУ 6-09-995-64. Едкий калий ГОСТ 9285-59.