

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.

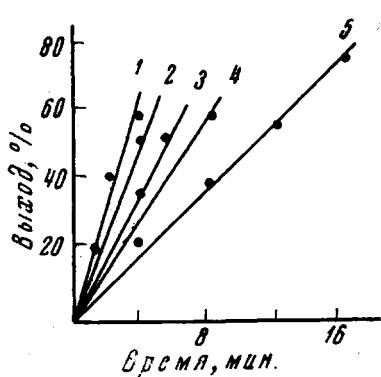


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость выхода полимера от времени облучения. Мощность дозы 70 рад/сек; водный модуль = 1 : 4; 25°

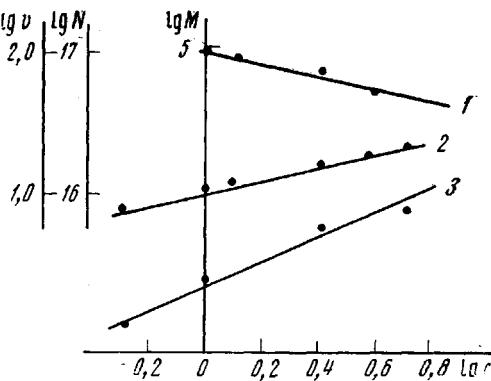


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость молекулярного веса (1), скорости полимеризации (2) и числа частиц (3) от концентрации эмульгатора. Мощность дозы 70 рад/сек, водный модуль =

= 1 : 4, 25°

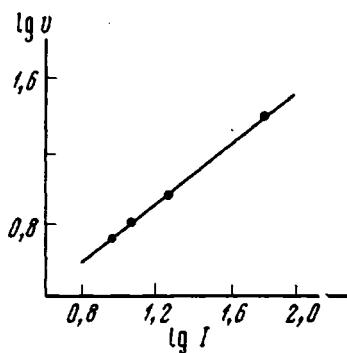


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации от мощности дозы. Концентрация эмульгатора 5 вес.%; водный модуль = 1 : 4, 25°

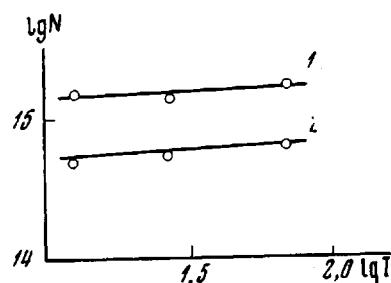


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость числа латексных частиц от мощности дозы. Концентрация эмульгатора 5 (1), 2,5 вес. % (2); мощность дозы 70—12,5 рад/сек; 25°; водный модуль = 1 : 4

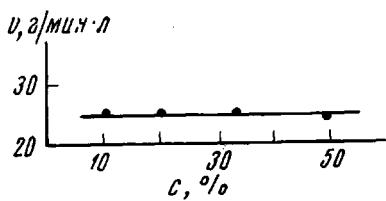


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации от концентрации исходной эмульсии. Мощность дозы 70 рад/сек, 25°, концентрация эмульгатора 5 вес. %

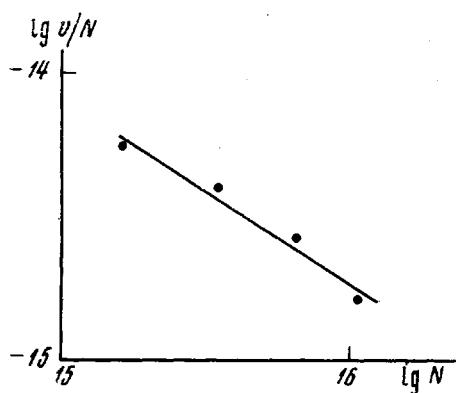


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость скорости полимеризации на одну частицу от числа латексных частиц

Для снятия кинетических характеристик в стеклянную ампулу заливали необходимое количество эмульгатора определенной концентрации. Раствор эмульгатора трижды обезгаживали при замораживании в жидком азоте. ВХ подавали в стеклянный мерник с ртутным манометром, после чего намораживали в ампулу. Процесс полимеризации проводили при непрерывном перемешивании механической мешалкой в зоне γ -излучения Co^{60} . Выход полимера определяли гравиметрически. Скорость полимеризации рассчитывали на участке кинетической кривой в диапазоне 20—60% конверсии. Расхождение в значениях скорости между параллельными опытами составляло не более 5%.

Размер латексных частиц определяли на электронном микроскопе типа УЭМВ-100 и фотоэлектроколориметре типа ФЭК-56.

Молекулярный вес образцов поливинилхлорида определяли по вязкости растворов полимера в циклогексаноне при 25° и рассчитывали по формуле $[\eta] = 2,4 \cdot 10^{-5} M^{0,77}$ [6].

Результаты и их обсуждение

Процесс радиационно-инициированной эмульсионной полимеризации ВХ изучали в присутствии эмульгаторов К-30, МК и лаурата калия. Закономерности, полученные в присутствии данных эмульгаторов, совпадают, поэтому в статье все зависимости иллюстрируются данными, полученными в присутствии эмульгатора К-30.

Приведенные на рис. 1 кинетические кривые процесса полимеризации ВХ сходны с кинетическими кривыми для процесса химически-инициированной эмульсионной полимеризации [7]. Они имеют участок нарастания скорости, участок постоянства скорости в диапазоне 20—80% конверсии и участок резкого падения скорости после 90% конверсии (этот участок на рисунке не приводится). Как видно из рис. 2, скорость полимеризации зависит от концентрации эмульгатора в степени 0,6. Число латексных частиц увеличивается с ростом концентрации эмульгатора в степени 1. Молекулярный вес полимера с ростом концентрации эмульгатора уменьшается. Аналогичная зависимость была получена в работе [8] для химически инициированной эмульсионной полимеризации ВХ. Авторы объясняют такое уменьшение молекулярного веса с ростом концентрации эмульгатора реакцией передачи цепи на эмульгатор. Скорость полимеризации зависит от мощности облучения в степени 0,5 (рис. 3). Число латексных частиц в зависимости от мощности дозы практически не меняется (рис. 4). Независимость числа латексных частиц от концентрации инициатора была получена в работе [9] при исследовании процесса химически-инициированной эмульсионной полимеризации ВХ. Зависимость скорости полимеризации от концентрации исходной эмульсии приведена на рис. 5. Так как скорость полимеризации не зависит от концентрации исходной эмульсии (скорость выражена в г полимера/мин·л H_2O), то очевидно, свободные радикалы, инициирующие полимеризацию, возникают главным образом за счет радиолиза водной фазы. Скорость полимеризации на одну латексную частицу в зависимости от числа частиц представлена на рис. 6. Характер данной закономерности показывает, что процесс радиационно-инициированной эмульсионной полимеризации ВХ не удовлетворяет теории Эварта — Смита. По-видимому, отличие процесса полимеризации ВХ в эмульсии под действием ионизирующего излучения от теории эмульсионной полимеризации стирола объясняется реакцией передачи цепи на мономер и выходом радикалов из частицы.

Выводы

1. Исследован процесс радиационно-инициированной эмульсионной полимеризации винилхлорида в присутствии анионогенных эмульгаторов.
2. Показано, что закономерности этого процесса хорошо согласуются с данными, полученными для химически-инициированной эмульсионной полимеризации и не описываются теорией Эварта — Смита.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
3 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. П. Межирова, М. К. Яковлева, А. В. Матвеева, А. Д. Абкин, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **1**, 68, 1959.
2. D. Himmel, G. Ley, C. Schneideг, Advances Chem., **34**, 60, 1962.
3. В. И. Луховицкий, В. В. Поликарпов, А. М. Лебедева, Р. М. Лагучева, В. Л. Карпов, Химия высоких энергий, **4**, 173, 1970.
4. W. Smith, R. Ewart, J. Chem. Phys., **16**, 592, 1948.
5. Л. Д. Бубис, В. Л. Карпов, Ю. М. Малинский, Д. М. Яновский, Пласт. массы, 1962, № 4, 3.
6. G. Ciampi, M. Schwindt, Makromolek. Chem., **21**, 169, 1956.
7. P. C. Mögl, J. Ugelstad, Makromolek. Chem., **128**, 83, 1969.
8. G. Bieg, H. Krämer, Kunststoffe, **46**, 498, 1956.
9. H. Gegegens, W. Fink, E. Kohnlein, J. Polymer Sci., C16, 2781, 1967.

УДК 541.64:542.952/954

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИАМИДО-*m*-КАРБОРАНОВ

*Т. А. Соболева, И. И. Воинцева, А. Н. Супрун,
Л. Г. Комарова, Н. И. Бекасова, В. В. Коршак*

Ранее был описан синтез и свойства новых карборансодержащих полиамидов [1] и показано, что полиамидо-*m*-карбораны способны образовывать из растворов прозрачные, достаточно прочные пленки, которые, однако, не отличаются хорошей эластичностью.

Термогравиметрическое исследование позволило установить, что в инертной атмосфере полиамидо-*m*-карбораны обладают высокой термической устойчивостью (они теряют в весе не более 5% при нагревании до 1000°), однако на воздухе происходит их интенсивное окисление уже при 230° [2].

В настоящей работе приведены некоторые данные по исследованию возможности модификации свойств полиамидо-*m*-карборанов путем химического взаимодействия наиболее уязвимого места цепи — амидогруппы и ее последующего защитного экранирования.

Изучали возможность прививки к полиамидо-*m*-карборанам галогенсодержащих мономеров и полимеров за счет химического взаимодействия подвижных атомов галогена последних с —NH-группой полиамида.

Исследовали прививку 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3, его полимеров (с широким диапазоном молекулярных весов), а также низкомолекулярного политрихлорпропена.

Экспериментальная часть

Полиамидо-*m*-карбораны получены низкотемпературной поликонденсацией дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты с диаминами в растворе в присутствии триэтиламина. Для синтеза использовали полимеры с молекулярным весом *M* 50 000 [1].

Политрихлорбутадиен получали радикальной полимеризацией в эмульсии по методике [3]. Исследовали прививку полимеров с *M* = 25 000—1 000 000.

Политрихлорпропен с *M* = 2000 получали радикальной полимеризацией в массе [4].

Прививку галоидсодержащих мономеров и полимеров к полиамидо-*m*-карборанам проводили в растворе в тетрагидрофуране в атмосфере инертного газа при 67°; во всех случаях брали избыток галогенсодержащего компонента.

После окончания реакции сополимер осаждали в воду, отделяли фильтрованием, галогенсодержащий гомополимер удаляли экстракцией бензолом в течение 6 час. в аппарате Сокслета. Сополимер высушивали в вакууме до постоянного веса.

Наличие прививки в сополимерах подтверждали данными турбидиметрического титрования, привесом, содержанием хлора в полученном сополимере. На основании данных функционального анализа на содержание активного водорода и элементарного анализа на азот рассчитывали количество замещенных — NH-групп в сополимерах.