

О СТРУКТУРЕ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

*С. Г. Никитина, С. Г. Любецкий, М. Э. Розенберг,
Э. С. Шульгина*

В работах, посвященных привитой сополимеризации с участием солей металлов переменной валентности на гидроксилсодержащие полимеры, большое внимание уделяется механизму инициирования [1].

Наиболее широко обсуждается вопрос о характере активных центров на макромолекуле гидроксилсодержащего полимера (целлюлозы или поливинилового спирта) при проведении привитой сополимеризации с участием ионов церия в высшем валентном состоянии. Очевидно, что механизм инициирования оказывает определенное влияние на структуру привитых сополимеров.

Известны две наиболее распространенные точки зрения на механизм инициирования привитой сополимеризации с участием иона церия. В работах [1—4] предполагается, что инициирование происходит за счет окисительно-восстановительной реакции между α -гликолевыми группировками полимерной цепи целлюлозы или поливинилового спирта (ПВС) и ионом Ce^{4+} с разрывом углерод-углеродной связи.

Японские исследователи [5—8] предлагают механизм инициирования с участием карбонильных групп гидроксилсодержащего полимера.

Ранее [9] нами была описана привитая сополимеризация винилацетата (ВА) на ПВС, инициированная триацетатом марганца, однако в ней не обсуждался механизм инициирования. В литературе также отсутствуют данные для выяснения этого вопроса. Структура привитых сополимеров, полученных с участием ионов Mn^{3+} , не описана.

В настоящей работе показано, что привитая сополимеризация на ПВС с участием триацетата марганца (ТАМ) проходит через окисление α -гликолевых групп ПВС с разрывом углерод-углеродной связи и образованием сополимеров, имеющих блок-структурную.

Выходы о структуре сополимеров сделаны на основании изучения молекулярных весов сополимеров, полученных на субстратах с резко отличающимися молекулярными весами, но с примерно равным содержанием α -гликолевых групп.

Экспериментальная часть

Применяемые образцы ПВС, свободные от ацетата натрия, содержали 1,5—1,6% α -гликолевых групп.

Привитые сополимеры ПВС и ВА получали по методике, описанной в [9], концентрация ТАМ составляла $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, температура 30°, время реакции 2 часа. Полученные сополимеры очищали от примеси гомополимера ВА экстракцией ацетоном в аппарате Сокслета в течение 40 час. Примесь не вступившего в реакцию ПВС удаляли кипячением в избытке воды в течение 3 час. [10]. Высушенные образцы подвергали ацетилированию по известной методике [11], после чего дважды пересаждали из ацетона в воду и сушили в вакууме при 50°. Характеристические вязкости измеряли в вискозиметре Уббелоде в ацетоне при 20°. Реакцию ТАМ с модельными соединениями проводили по методике, описанной в работе [12].

Окисление ПВС осуществляли аналогичным методом: навеску ПВС (2,5 г) растворяли в 50 мл 80%-ной уксусной кислоты, воздух из колбы вытесняли аргоном, смесь термостатировали при 50°, после чего навеску ТАМ (0,268 г) вводили с помощью шприца в виде раствора в 5 мл уксусной кислоты. После окисления ПВС высаждали в ацетон и сушили до постоянного веса в вакууме при 30°.

Результаты и их обсуждение

Объектом исследования служили привитые сополимеры на основе ПВС разной степени полимеризации и ВА. О молекулярных весах синтезированных сополимеров судили по величинам характеристических вязкостей поливинилацетатов (ПВА), полученных ацетилированием привитых сополимеров ПВС и ВА. Ряд образцов исследовался методом светорассеяния.

Как видно из данных табл. 1, молекулярные веса полученных сополимеров равны. Это позволяет утверждать, что реакция привитой полимери-

Таблица 1

Характеристика полученных сополимеров

Коэффициент полимеризации исходного ПВС	Содержание ВА в сополимере, мол. %	η ацетилированных сополимеров	Молекулярный вес ацетилированных сополимеров по данным светорассеяния
1980	77,2	3,58	—
1160	75,0	3,50	1 850 000
525	79,0	3,55	1 860 000
140	78,1	3,56	1 890 000

Таблица 2

Константы скорости реакции k для модельных соединений

Соединение	$k \cdot 10^3, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$
н-Пропиловый спирт	0,033
Изопропиловый спирт	0,033
2,3-Бутандиол	70,00
1,3-Бутандиол	2,12
Ацетон	0,31
Этиленгликоль	0,062

зации идет с разрывом цепи ПВС. Образующиеся сополимеры, таким образом, имеют структуру не привитых, а блок-сополимеров.

Для подтверждения участия α -гликолевых групп в инициировании привитой полимеризации были исследованы реакции ряда гидроксил- и карбонилсодержащих соединений с триацетатом марганца. В качестве модельных соединений были выбраны: н-пропиловый и изопропиловый спирты, 2,3-бутандиол, 1,3-бутандиол и ацетон. Реакция взаимодействия ТАМ со спиртами и карбонильными соединениями подчиняется уравнению второго порядка [12, 13].

Рассчитанные константы скоростей реакции модельных соединений с ТАМ при 50° (табл. 2) показывают, что наибольшая скорость реакции наблюдается при взаимодействии с 2,3-бутандиолом, наиболее близкой моделью α -гликолевой группировки ПВС.

Аномально высокое значение константы скорости реакции в случае 2,3-бутандиола при незначительной разнице энергий активации этих реакций [12] можно объяснить, по-видимому, способностью вторичных α -гликолевых групп к образованию промежуточных комплексов, что приводит к резкому увеличению значения предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса ($9,5 \cdot 10^9 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ для 2,3-бутандиола против $3,1 \cdot 10^7 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ для 1,3-бутандиола).

Параллельное исследование в этих условиях ПВС в отсутствие мономера показало, что при окислении ТАМ ПВС подвергается деструкции с уменьшением средневязкостного молекулярного веса от 38 640 в исходном до 6240 в конечном продукте. При этом число разорванных звеньев ПВС, рассчитанное по изменению молекулярного веса [14], составляет 1,14% (содержание α -гликолевых групп в исходном ПВС 1,6%). Сопоставление полученных данных по изучению молекулярных весов привитых сополимеров с результатами исследования окисления модельного соединения (2,3-бутандиола) дает основание однозначно утверждать, что реакция привитой полимеризации на ПВС в изученных условиях происходит по типу блок-сополимеризации. Эти данные подтверждают также общность механизма реакции гидроксилсодержащих полимеров с ионами Ce^{4+} и Mn^{3+} , протекающей с разрывом C — C-связи в α -гликолевых группировках.

Выводы

1. Путем исследования молекулярных весов сополимеров поливинилового спирта с винилацетатом, полученных методом привитой сополимеризации, установлено, что эти продукты имеют структуру блок-сополимеров.

2. При исследовании модельных реакций низкомолекулярных спиртов (гликолей) с триацетатом марганца показано, что наибольшей активностью обладают вторичные α -гликолевые группы, которые в случае поливинилового спирта являются ответственными за реакцию инициирования привитой сополимеризации.

Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
24 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Успехи химии, 24, 1086, 1965.
2. Р. М. Лившиц, В. П. Алачев, М. В. Прокофьева, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 6, 655, 1964.
3. G. Mino, S. Kaizerman, F. Rasmussen, J. Amer. Chem. Soc., 81, 1496, 1959.
4. G. Mino, S. Kaizerman, J. Polymer Sci., 39, 523, 1959.
5. J. Ogiwara, H. Kubota, J. Ogiwara, Kogyo Kagaku, 70, 103, 1967.
6. J. Ogiwara, H. Kubota, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2791, 1967.
7. I. Terasaki, M. Matsuki, J. Soc. Textile Cellulose, 18, 147, 1962.
8. J. Ogiwara, M. Uchiyama, J. Polymer Sci., 7, A-1, 1479, 1969.
9. С. Г. Никитина, М. Э. Розенберг, С. Г. Любецкий, Высокомолек. соед., Б11, 685, 1969.
10. П. Г. Даниэльян, Р. М. Лившиц, Высокомолек. соед., 8, 150, 1966.
11. В. М. Островская, В. Л. Тризно, С. С. Мнацаканов, М. Э. Розенберг, Высокомолек. соед., Б10, 685, 1968.
12. С. Г. Никитина, М. Э. Розенберг, С. Г. Любецкий, Пласт. массы, 1970, № 11, 13.
13. С. А. Зонис, В. М. Лебедева, Изв. АН КиргССР, серия ест. и техн. н., 2, 95, 1960.
14. P. J. Flory, F. S. Jeutter, J. Polymer Sci., 3, 880, 1948.

УДК 541.64:542.952:547.538.141:661.185

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ СМЕСЕЙ ЭМУЛЬГАТОРОВ АНИОННОГО И НЕИОННОГО ТИПА

Л. И. Седакова, И. А. Грицкова, Г. Д. Бережной,
С. С. Медведев

Данная работа является продолжением исследования полимеризации винильных мономеров в присутствии смесей эмульгаторов ионного и неионного типа.

Очистку мономера, динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) проводили по методикам, описанным в работе [1]. Кинетические исследования проводили дилатометрически, молекулярные веса определяли вискозиметрически в растворе толуола и рассчитывали по уравнению $[\eta] = 1,34 \cdot 10^{-4} M^{0.71}$, размеры латексных частиц определяли методом светорассеяния на нефелометре с оптической головкой ФМ-58 по асимметрии светорассеяния [2] и методом электронной микроскопии на электронном микроскопе BS-242 Tesla. Мицеллярные веса эмульгаторов определяли методом светорассеяния на нефелометре НФМ при 50°. Чистоту неионного эмульгатора, полиоксиэтилированного цетилового спирта $C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_{40}H$ (Ц-40), оце-