

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-

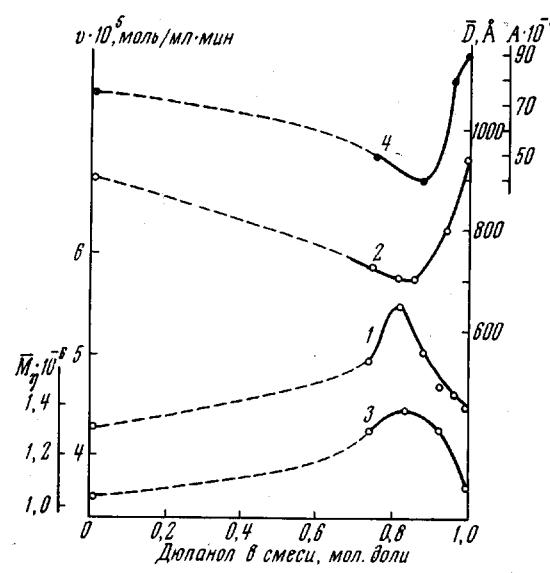


Рис. 1. Влияние соотношения компонентов эмульгирующей смеси дюпантол: Ц-40 на скорость полимеризации (1), размеры латексных частиц (2), молекулярные веса полимеров (3) и мицеллярные веса эмульгаторов (4). Концентрация эмульгатора 4%; здесь и на рис. 2 и 3 концентрация ДАК $2,21 \cdot 10^{-4}$ моль/мл стирола, глубина полимеризации 50%; соотношение фаз раствор эмульгатора : мономер = 2 : 1, температура полимеризации 50°

Рис. 2. Влияние концентрации смешанного эмульгатора (а) и инициатора (б) при мольной доле дюпантола в смеси, равной 0,84, на скорость полимеризации (1), средние размеры латексных частиц (2), молекулярные веса полимеров (3)

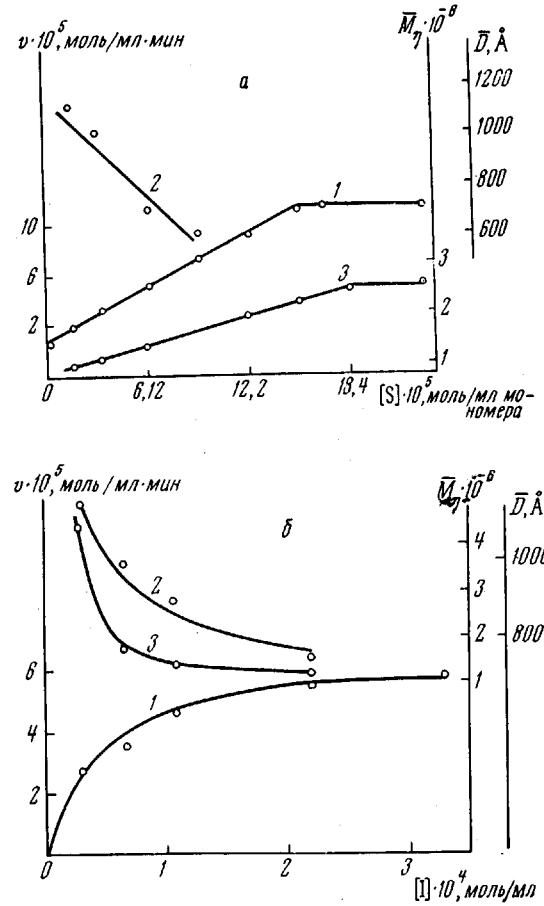


Рис. 2

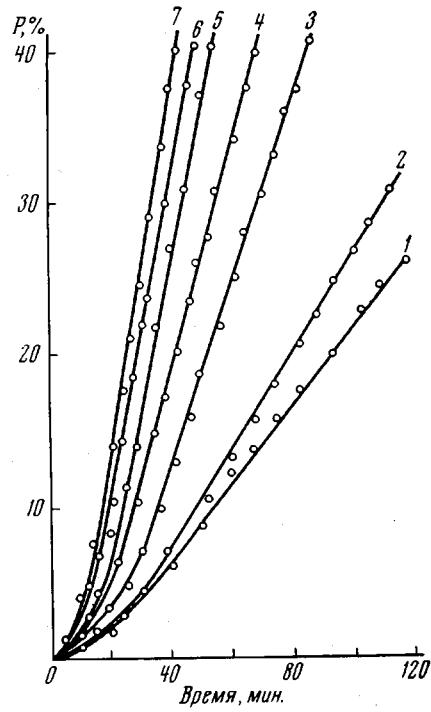


Рис. 3. Кривые зависимости выхода полимера от времени, полученные при различных концентрациях эмульгатора смеси дюпантол — Ц-40 с мольной долей дюпантола 0,84:

1 — 1, 2 — 2, 3 — 4, 4 — 6, 5 — 8, 6 — 10, 7 — 15%

нивали по удельной электропроводности $\kappa_{25^\circ} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Все опыты по полимеризации проводили при соотношении фаз раствор эмульгатора : мономер = 2 : 1 при 50° до глубины превращения, равной 50%. Во всех случаях, кроме особо оговоренных, концентрация эмульгатора равнялась 4 г/100 мл водной фазы, концентрация ДАК равнялась $2,21 \cdot 10^{-4} \text{ моль/мл}$ стирола. Все опыты проводили до полной воспроизводимости результатов.

Результаты эксперимента

В настоящей работе исследована полимеризация стирола в эмульсиях, стабилизованных смесью анионного (дюпанола) (средний состав $C_{12}H_{25}SO_3Na$) и Ц-40 эмульгаторов в присутствии маслорастворимого инициатора ДАК.

Изучено изменение скорости полимеризации, молекулярных весов полимеров, средних размеров латексных частиц и мицеллярных весов водных растворов эмульгаторов в зависимости от соотношения компонентов эмульгирующей смеси (рис. 1).

Скорость полимеризации, молекулярные веса, размеры латексных частиц и мицеллярные веса водных растворов эмульгаторов, как и в случае мерзолята и Ц-40 [1] неаддитивно меняются с изменением состава смеси. Симбатное изменение мицеллярных весов водных растворов эмульгаторов и размеров латексных частиц указывает на связь между свойствами водных растворов эмульгаторов и состоянием адсорбционных слоев в полимеризационной системе [1, 3].

Для выяснения кинетических особенностей полимеризации и топохимии процесса полимеризации в присутствии смесей эмульгаторов исследовали влияние глубины полимеризации, концентрации эмульгатора, концентрации инициатора и соотношения фаз на скорость процесса, средние молекулярные веса полимеров и размеры латексных частиц при мольной доле ионного компонента в смеси, равной 0,84 (рис. 2, 3). Как видно из рис. 3, полимеризация протекает с небольшим нестационарным периодом при низких концентрациях эмульгатора, причем постоянная скорость сохраняется до значительных конверсий (60%).

Скорость полимеризации и молекулярные веса полимеров (рис. 2, a) возрастают пропорционально увеличению соотношения эмульгатор : мономер в системе. Следует отметить, что в присутствии одного неионного эмульгатора при тех же условиях молекулярный вес возрастает в ~ 5 раз, в то время как в присутствии смеси только в 2 раза. Этот факт указывает на определенную роль ионной составляющей смеси в процессе полимеризации.

Средние размеры латексных частиц незначительно меняются с глубиной полимеризации *.

Глубина полимеризации, %	5	15	50	70
$D_m, \text{Å}$	970	975	1 200	1 220

Из полученных результатов следует, что процессы полимеризации, осуществляемые в присутствии исследованных смесей эмульгаторов ионного и неионного типа, по своим кинетическим закономерностям приближаются к системам, стабилизованным одним неионогенным эмульгатором.

Выводы

1. Исследована полимеризация стирола, инициированная динитрилом азоизомасляной кислоты в присутствии смесей анионного и неионного эмульгаторов.

* Эмульгатор — смесь дюпанол — Ц-40, мольная доля дюпанола в смеси 0,84; концентрация эмульгатора 4%; ДАК — $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/мл}$ стирола, соотношение фаз раствор эмульгатора : мономер = 2 : 1.

2. Установлена связь между свойствами водных растворов эмульгаторов и состоянием адсорбционных слоев полимеризационной системы.

3. Показано, что скорость полимеризации, молекулярные веса полимеров возрастают пропорционально увеличению соотношения эмульгатор: мономер в системе, диаметры латексных частиц незначительно меняются с глубиной процесса.

4. Установлено, что процесс полимеризации в присутствии смесей эмульгаторов анионного и неионного типа по своим кинетическим закономерностям приближается к полимеризации в присутствии одного неионного эмульгатора.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
24 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Зуйков, Диссертация, 1969.
2. И. Я. Слоним, Оптика и спектроскопия, 8, 96, 1960.
3. Р. Э. Нейман, В. М. Вережников, П. Е. Кашина, Латексы и поверхностью-активные вещества, Изд-во Воронежского гос. ун-та, 1970, стр. 85.

УДК 205.7:66.095.264

О НЕОДНОРОДНОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1,3-ДИОКСОЛАНА В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

А. Т. Пономаренко, Л. А. Ткаченко, Н. С. Ениколопян

Установление причин влияния электрического поля на процессы ионной полимеризации имеет определенное значение для развития представлений о механизме их протекания в обычных условиях. Однако, опубликованные до настоящего времени данные не позволяют ответить, в частности, на вопрос, увеличивается ли число растущих свободных ионов во всем реакционном объеме или же происходит изменение локальных характеристик полимеризующейся системы за счет электрохимических явлений. Необходимо отметить, что в ряде случаев ионофорезу, электроосмосу или диелектрофорезу может принадлежать главная роль в изменении кинетики процесса, как это было показано на примере гетерофазной полимеризации триоксана в нитробензоле [1].

Нами изучалось действие однородного и неоднородного электрических полей на каталитические системы $\text{DO} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ и $\text{DO} + \text{SnCl}_4$. Методика исследований кратко описана ранее [1]. Полимеризацию DO , очищенного К—На сплавом, проводили в блоке при 40° . В большинстве случаев напряженность однородного поля E равнялась единице, а неоднородного — $7-0,4 \text{ кв/см}$. Напряжение на электроды подавалось после достижения $9-10\%$ -ной степени превращения a . После подачи напряжения наблюдался спад тока проводимости i от 0,2 до 0,05—0,03 ма . Период спада тока продолжался не более 3—6 мин. При этом появлялась граница раздела между полимером, находящимся в анодном пространстве, и основной массой полимера. Измерение средневязкостных молекулярных весов M_n [2] показало, что M_n полимера в анодном пространстве значительно больше, чем в основной массе. Подобное влияние поля наблюдалось также при полимеризации DO , инициированной карбониевой