

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XIV

1972

№ 3

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:542.952./954:547.422

СИНТЕЗ ВОДОРАСТВОРIMЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ МОНОВИНИЛОВОГО ЭФИРА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Т. Т. Минакова, А. С. Атавин, С. М. Максимов,
Е. П. Кельман, В. К. Куглевичене, Л. В. Морозова

С целью синтеза водорастворимых реакционноспособных полимеров, обладающих повышенной селективностью при использовании их в качестве флотореагентов, нами была проведена совместная полимеризация 1-винилокси-2-ацетоксизетана (ВАЭ) и 1-винилокси-3-оксо-5-ацетоксипентана (ВОАП) с моновиниловым эфиrom этиленгликоля (МВЭГ).

Экспериментальная часть

Ацетаты моновиниловых эфиров этилен- и диэтленгликоля были синтезированы по методике [1] и имели константы, соответствующие литературным данным. Сополимеризацию ВАЭ и ВОАП с МВЭГ проводили в запаянных ампулах в атмосфере аргона в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) при 60° и перекиси бензоила (ПБ) при 80°. Полученные продукты очищали двукратным переосаждением из хлороформа в диэтиловый эфир и высушивали в вакууме при 60° до постоянного веса. Состав сополимеров определяли методом ИК-спектроскопии [2].

Результаты и их обсуждение

Сополимеризацию ВАЭ и ВОАП с МВЭГ, как указано в методике, изучали в присутствии радикальных инициаторов. Наличие факта сополимеризации подтверждено методом турбидиметрического титрования (рис. 1). Плавный характер кривых титрования (рис. 1, кривые 1, 3), отсутствие площадок, характерных для механических смесей, свидетельствуют об образовании сополимеров.

С целью подтверждения строения полученных продуктов нами были сняты их ИК-спектры в области 650—3700 cm^{-1} .

Полученные сополимеры растворимы в воде, спиртах, хлороформе, бензоле, ацетоне, диоксане и нерастворимы в гексане, диэтиловом и петролейном эфирах. На рис. 1 представлены кривые турбидиметрического титрования сополимеров ВАЭ — МВЭГ и ВОАП — МВЭГ с различным содержанием МВЭГ. Из сопоставления этих кривых следует, что повышение количества моновинилового эфира этиленгликоля в сополимере значительно уменьшает растворимость образцов в хлороформе.

При использовании в качестве инициатора ДАК выход сополимеров ВАЭ — МВЭГ выше, чем при применении ПБ. Повышение концентрации МВЭГ в мономерной смеси приводит к увеличению глубины конверсии и молекулярного веса (рис. 2).

Термомеханические кривые (ТМК) (рис. 3, кривые 1—5) указывают на отсутствие области высокоэластического состояния. Замечено, что увеличение содержания МВЭГ в сополимере не влияет на характер ТМК, однако повышает температуру течения полимера.

Константы сополимеризации вычислены по методу Файнемана — Росса [3].

Как видно из табл. 1, константы относительной активности мономеров близки к единице. Это означает, что радикалы ВАЭ и ВОАП присоединяются одинаково легко как к своим мономерам, так и к мономерному МВЭГ. В этом случае состав сополимеров при любом соотношении компонентов в

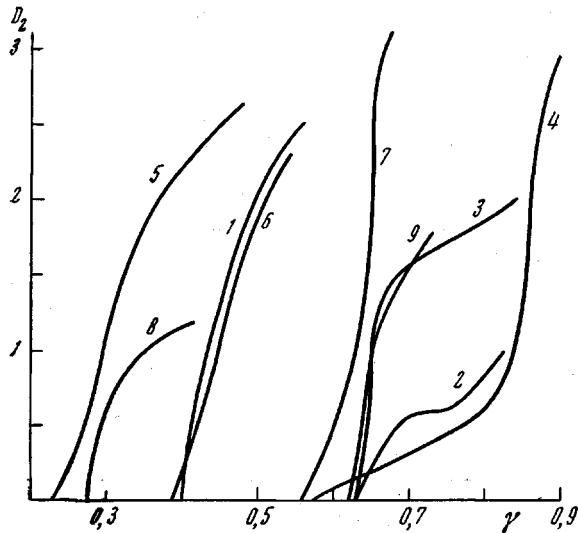


Рис. 1. Кривые турбидиметрического титрования:

1 — сополимер ВАЭ — МВЭГ; 2 — механическая смесь ВАЭ и МВЭГ; 3 — сополимер ВОАП — МВЭГ; 4 — механическая смесь ВОАП и МВЭГ; 5 — ВАЭ : МВЭГ = 0,238 : 0,762; 6 — ВАЭ : МВЭГ = 0,406 : 0,594; 7 — ВАЭ : МВЭГ = 0,687 : 0,313; 8 — ВОАП : МВЭГ = 0,213 : 0,787; 9 — ВОАП : МВЭГ = 0,767 : 0,233

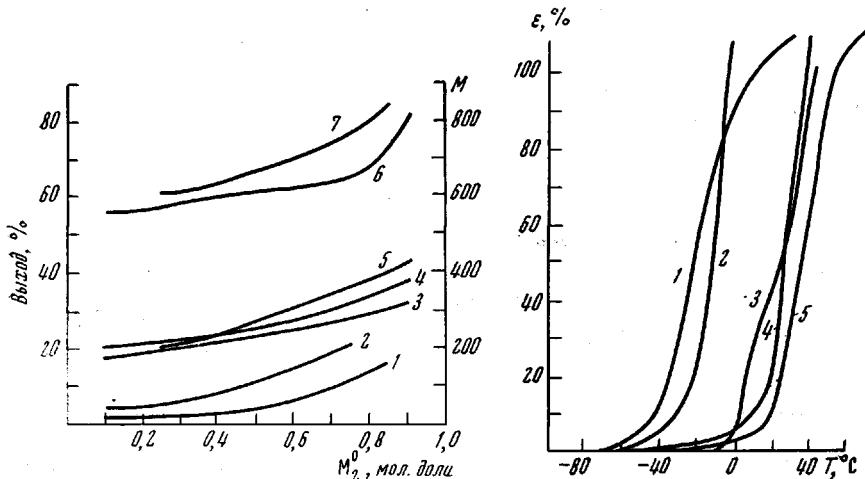


Рис. 2. Зависимости выхода (1—5) и молекулярного веса (6, 7) сополимеров от содержания МВЭГ (M_2^0) в исходной смеси:

1, 2, 4, 6 — ВАЭ — МВЭГ; 3, 5, 7 — ВОАП — МВЭГ с 2 (1); 3% ПБ (2) и 2 (3) и 3% ДАК (4—7)

Рис. 3. Термомеханические кривые сополимеров:

1 — поли-ВОАП; 2 — ВОАП : МВЭГ = 0,767 : 0,233; 3 — ВОАП : МВЭГ = 0,089 : 0,911; 4 — ВАЭ : МВЭГ = 0,672 : 0,328; 5 — ВАЭ : МВЭГ = 0,201 : 0,799

реакционной смеси близок к начальному составу. Из найденных величин r_1 и r_2 вычислены относительные активности ($1/r$) мономеров ВАЭ и ВОАП по отношению к общему радикалу МВЭГ, равные соответственно 0,81 и 1,07. Из произведения констант относительной активности $r_1 \cdot r_2$ следует, что при сополимеризации наблюдается лишь незначительный эффект чередования звеньев в полимерной цепи.

На основании констант r_1 и r_2 нами рассчитаны функции распределения мономеров в макромолекулах различного состава по методу Медведева [4] (табл. 2 и 3).

Таблица 1
Значения констант сополимеризации

M_1	M_2	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
ВАЭ ВОАП	МВЭГ МВЭГ	$0,93 \pm 0,01$ $0,83 \pm 0,20$	$1,23 \pm 0,06$ $0,93 \pm 0,05$	1,14 0,77

Таблица 2

**Вероятность образования различных структур в сополимерах ВАЭ — МВЭГ (A — B)
и ВОАП — МВЭГ (A' — B')**

Состав, мол. доли				Выход, %	Вероятность образования				Средняя длина звена	
исходной смеси		сополимера			f_{AA}	f_{AB}	f_{BA}	f_{BB}	\bar{L}_A	\bar{L}_B
A_0	B_0	A	B							
0,90	0,10	0,889	0,111	6,11	0,797	0,095	0,095	0,013	9,37	1,14
0,75	0,25	0,672	0,328	4,45	0,536	0,192	0,192	0,079	3,78	1,41
0,50	0,50	0,445	0,555	5,16	0,223	0,240	0,240	0,296	1,93	2,23
0,25	0,75	0,226	0,774	3,17	0,051	0,166	0,166	0,618	1,31	4,72
A'_0	B'_0	A'	B'		$f_{A'A'}$	$f_{A'B'}$	$f_{B'A'}$	$f_{B'B'}$	$\bar{L}_{A'}$	$\bar{L}_{B'}$
0,90	0,10	0,860	0,140	6,52	0,780	0,104	0,104	0,011	8,47	1,10
0,75	0,25	0,725	0,275	7,38	0,519	0,208	0,208	0,064	3,49	1,31
0,50	0,50	0,491	0,509	5,58	0,221	0,266	0,266	0,248	1,83	1,93
0,25	0,75	0,241	0,759	10,60	0,054	0,196	0,196	0,553	1,27	3,81

Таблица 3

Внутримолекулярное распределение в сополимерах ВАЭ — МВЭГ и ВОАП — МВЭГ

Структура	Мольная доля структуры при A_0 , равном				Структура	Мольная доля структуры при A_0 , равном			
	0,90	0,75	0,50	0,25		0,90	0,75	0,50	0,25
$-A_1-$	0,0102	0,0507	0,1244	0,1270	$-B_1-$	0,0841	0,1364	0,1076	0,0351
$-A_2-$	0,0182	0,0746	0,1198	0,0586	$-B_2-$	0,0202	0,0792	0,1186	0,0554
$-A_3-$	0,0243	0,0822	0,0864	0,0210	$-B_3-$	0,0036	0,0345	0,0981	0,0654
$-A_4-$	0,0888	0,0804	0,0556	0,0193	$-B_4-$	0,0004	0,0132	0,0720	0,0688
$>-A_4-$	0,8370	0,3841	0,0588	0,0000	$>-B_4-$	0,0027	0,0647	0,0587	0,5494
Сумма	0,8990	0,6720	0,4450	0,2259	Сумма	0,1110	0,3280	0,5550	0,7741
$-A'_1-$	0,0123	0,0596	0,1453	0,1521	$-B'_1-$	0,0946	0,1590	0,1376	0,0514
$-A'_2-$	0,0216	0,0850	0,1317	0,0650	$-B'_2-$	0,0178	0,0752	0,1326	0,0758
$-A'_3-$	0,0285	0,0909	0,0894	0,0200	$-B'_3-$	0,0024	0,0267	0,0957	0,0840
$-A'_4-$	0,0332	0,0864	0,0536	0,0040	$-B'_4-$	0,0004	0,0084	0,0516	0,0824
$>-A'_4-$	0,7640	0,4037	0,0715	0,0002	$>-B'_4-$	0,0251	0,0051	0,0930	0,4651
Сумма	0,8590	0,7256	0,4915	0,2413	Сумма	0,1403	0,2744	0,5085	0,7587

Из табл. 2 видно, что с увеличением содержания МВЭГ в реакционной смеси вероятность образования участка $-B-B-$ возрастает, в то время как число связей $-A-A-$ уменьшается. Соответственно увеличивается средняя длина звена \bar{L}_B за счет уменьшения средней длины \bar{L}_A .

Из данных, приведенных в табл. 3, следует, что только при эквимольном начальном составе в полученных сополимерах присутствует некото-

рое количество структур с правильным чередованием. Это объясняется, по-видимому, примерно одинаковой скоростью присоединения каждого мономера к растущим радикалам.

Выводы

1. Изучена сополимеризация 1-винилокси-2-ацетоксистана и 1-винилокси-3-оксо-5-ацетоксипентана с моновиниловым эфиrom этиленгликоля (МВЭГ) под влиянием радикальных инициаторов. Исследовано влияние количества МВЭГ в сополимере на свойства полученных продуктов. Синтезированы водорастворимые сополимеры с различным содержанием МВЭГ.

2. Определены константы сополимеризации и вычислены функции распределения мономерных звеньев в сополимерах в зависимости от начального состава. Показано, что в синтезированных продуктах наблюдается незначительный эффект чередования.

Иркутский институт органической
химии СО АН СССР

Поступило в редакцию
29 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, В. И. Лавров, С. Е. Орлова, *Ж. органич. химии*, 2, 14, 1966.
2. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, А. С. Атавин, Т. Т. Михалкова, Е. П. Кельмач, Л. В. Морозова, Высокомолек. соед., Б13, 847, 1971.
3. M. Fineham, F. Ross, *J. Polymer Sci.*, 5, 259, 1950.
4. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 56, 177, 1947.

УДК 541.64:542.952:547.538.141:661.185

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ КАТИОННЫХ И НЕИОНАННЫХ ЭМУЛЬГАТОРОВ

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

В литературе практически отсутствуют данные по исследованию полимеризации в эмульсиях, стабилизованных смесями катионных и неионных эмульгаторов.

В настоящей работе исследовали кинетические закономерности процесса полимеризации стирола, инициированной малорастворимым инициатором — динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАН), — в присутствии бинарных смесей: катионных эмульгаторов цетилпиридиний хлорида (ЦПХ), цетилпиридиний бромида (ЦПБ) и неионных — оксамина (ОА) специального $C_{12}H_{25}N$ $\begin{array}{c} / (C_2H_4O)_x H \\ \backslash (C_2H_4O)_y H \end{array}$, где $x + y = 15$ (ОА) и полиоксиэтилированного цетилового спирта — $C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_{40}H$ (Ц-40).

Очистку ионных эмульгаторов проводили двукратной перекристаллизацией в ацетоне. Степень чистоты неионных эмульгаторов оценивали по величине удельной электропроводности, которая для Ц-40 = $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а для ОА = $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Эмульгатор Ц-40 синтезировали из цетилового спирта и окиси этилена в присутствии едкого натра при 130° и давлении 1,5—2 ат. Синтез ОА осуществляли оксиэтилированием аминов кислот кокосового масла в присутствии восстановителей и протонодонорных агентов.