

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.

Зависимости скорости полимеризации, молекулярных весов полимеров, размеров латексных частиц и мицеллярных весов растворов эмульгаторов от состава смеси Ц-40 — ЦПХ и ОА — ЦПХ приведены на рис. 1*. Во всех случаях наблюдаются значительные отклонения от аддитивности величин скорости полимеризации, молекулярных весов полимеров, размеров латексных частиц и мицеллярных весов эмульгаторов.

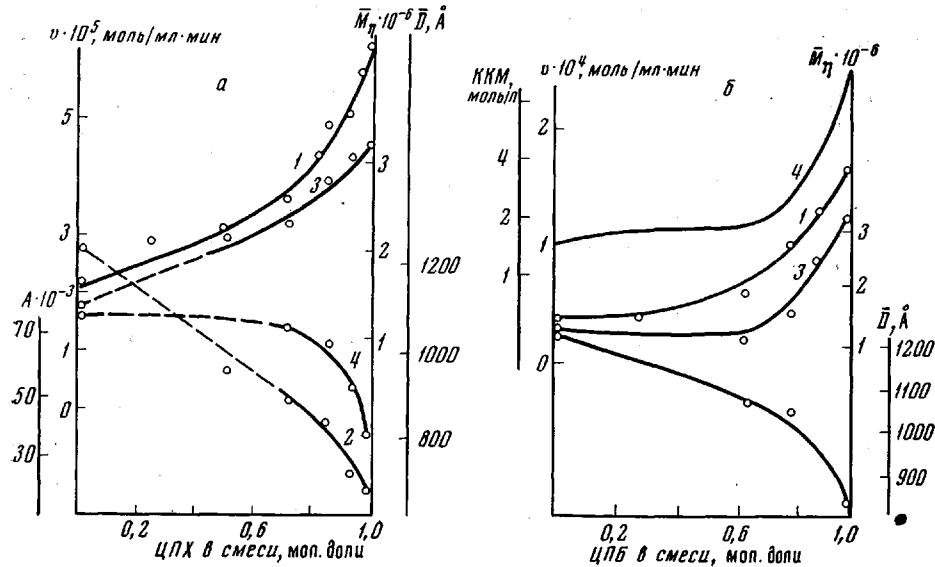


Рис. 1. Влияние соотношения компонентов эмульгирующей смеси ЦПХ — Ц-40 (а) и ЦПХ — ОА (б) на скорость полимеризации (1), размеры латексных частиц (2), молекулярные веса полимеров (3) и мицеллярные веса растворов эмульгаторов (а) и ККМ смеси эмульгаторов [3] (б) (4). Концентрация ДАК — $1,11 \cdot 10^{-4}$ (а) и $2,7 \cdot 10^{-4}$ моль/мл (б), концентрация эмульгаторов 2 и 4% (б), глубина полимеризации 50%, соотношение фаз — 2 : 1, 50°

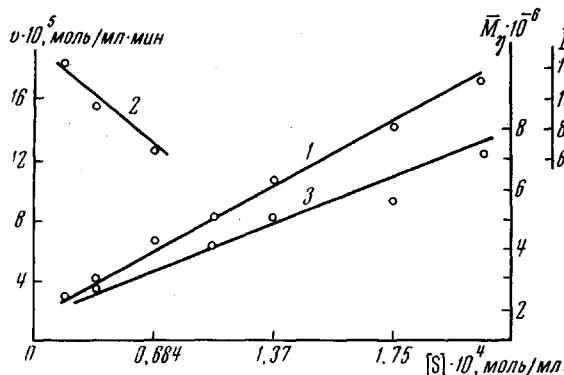


Рис. 2. Влияние концентрации ЦПХ — Ц-40 на скорость полимеризации (1), размеры латексных частиц (2) и молекулярные веса полимеров (3). Концентрация ДАК — $1,11 \cdot 10^{-4}$ моль/мл, 50°, соотношение фаз — 2 : 1, глубина полимеризации 50%

Корреляция между коллоидными свойствами водных растворов эмульгаторов и состоянием адсорбционных слоев полимеризационной системы, характеризуемая, как и в предыдущих работах [1, 2], симбатностью диаметров латексных частиц и мицеллярных весов водных растворов эмульгаторов (рис. 1, а), подтверждается полученными Шиком [3] данными по отклонению величин критической концентрации мицеллообразования

* Для смеси Ц-40 — ЦПХ получены зависимости, аналогичные смеси Ц-40 — ЦПБ.

(ККМ) от аддитивности для полиоксиэтилированного додецилового спирта со степенью оксиэтилирования, равной 23, и додецилтриметиламмонийбромида (рис. 1, б, кривая 4).

Необходимо отметить, что для смеси катионных и неионных эмульгаторов в отличие от смеси анионных и неионных эмульгаторов наблюдаются отрицательные отклонения от аддитивности, что, вероятно, связано с одинаковым зарядом гидрофильной части молекул эмульгаторов.

Представляло интерес выяснить, как меняются кинетические закономерности и топохимия процесса полимеризации стирола в эмульсиях, стабилизированных смесями катионных и неионных эмульгаторов. Для этого были изучены зависимости скорости полимеризации, молекулярных весов полимеров и размеров латексных частиц от глубины полимеризации и концентрации эмульгирующей смеси ЦПХ — Ц-40 при мольной доле ионного компонента 0,85 (рис. 2).

Как и в случае дюпанол — Ц-40, средние (эмulsionатор — смесь ЦПХ — Ц-40) размеры латексных частиц мало меняются с глубиной полимеризации, скорость полимеризации и молекулярные веса увеличиваются пропорционально росту концентрации эмульгатора (рис. 2). Концентрация ДАК $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/мл мономера, мольная доля ЦПХ в смеси 0,85, температура полимеризации 50° , соотношение раствор эмульгатора : мономер = 2 : 1.

Глубина полимеризации, %	5	15	40	70
\bar{D}_w , Å	830	875	925	1015

Из кинетических кривых выхода полимера от времени при различных концентрациях эмульгирующей смеси ЦПХ — Ц-40 с мольной долей ионного компонента в смеси, равной 0,85 (рис. 3), видно, что полимеризация протекает с постоянной скоростью до значительных конверсий (до 60%) с небольшим индукционным периодом при низких концентрациях эмульгатора.

Из полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что природа как катионного, так и неионного эмульгатора не влияет на топохимию процесса полимеризации, которая в основном определяется неионным компонентом.

Выводы

1. Исследована полимеризация стирола в эмульсиях, стабилизированных смесями катионных и неионных эмульгаторов.
2. Показано, что природа как катионных, так и неионных эмульгаторов не влияет на топохимию процесса полимеризации.
3. Установлена определенная корреляция между коллоидно-химическими свойствами растворов эмульгаторов и полимеризационным процессом.

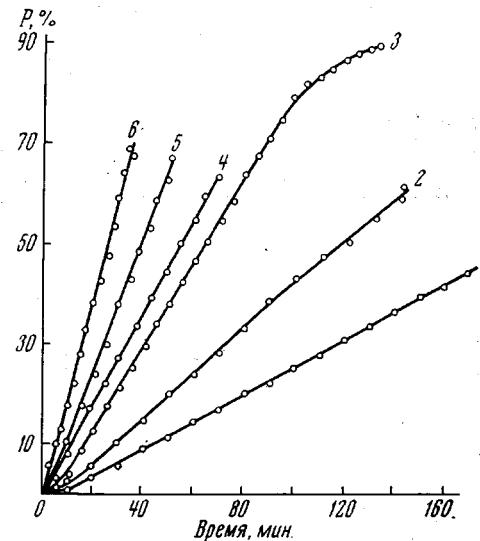


Рис. 3. Кинетические кривые выхода полимера от времени при различных концентрациях ЦПХ — Ц-40:
1 — 1, 2 — 2, 3 — 4, 4 — 6, 5 — 8, 6 — 12%. Концентрация ДАК $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/мл, соотношение фаз 2 : 1, 50° .

4. Установлено, что для смеси катионных и неионных эмульгаторов, в отличие от смеси анионных и неионных эмульгаторов, наблюдаются отрицательные отклонения от аддитивности, что, вероятно, связано с одинаковым зарядом гидрофильной части молекул эмульгаторов.

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

Поступило в редакцию
24 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Зуйков, Диссертация, 1969.
2. Л. И. Седакова, И. А. Грицкова, Г. Д. Бережной, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **Б14**, 152, 1972.
3. M. J. Shick, J. Amer. Chem. Soc., **43**, 681, 1966.

УДК 541.64:542.954:547.415.1

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАММОНИЙАДИПИНАТА В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

*Е. Г. Хрипков, С. А. Баранова, В. М. Харитонов,
Г. И. Кудрявцев*

Обычно кинетику реакции поликонденсации в твердой фазе изучают методом ТГА [1—3]. Этот метод применим для изучения реакций поликонденсации в твердой фазе полiamидообразующих мономеров, которые содержат две функциональные группы (NH_2 — и COOH) в одной молекуле [1—5]. Исследование кинетики поликонденсации мономеров типа найлоновых солей, содержащих легко улетучивающиеся алифатические диамины, методом ТГА может приводить к существенным ошибкам. Процесс поликонденсации в твердой фазе протекает в гетерогенных условиях; поэтому значительное влияние на кинетику процесса оказывает диффузия молекул образующейся воды и скорость ее удаления из сферы реакции. Это также вносит определенные погрешности в ТГ метод исследования.

В настоящее время наряду с указанным методом применяют методы, позволяющие следить за протеканием реакции в твердом веществе без воздействия на реагирующую систему. Это достигается с помощью ИК-спектроскопии [6] и измерений двулучепреломления [7—9].

В данной работе кинетика процесса твердофазной поликонденсации гексаметилендиаммонийадипината исследована методом ИК-спектроскопии по изменению полос поглощения концевых функциональных групп.

Образцы реакционной смеси разной степени конверсии готовили путем поликонденсации гексаметилендиаммонийадипината (соль АГ) в присутствии 1 вес. % катализатора (H_3BO_3) и без него. Спектры реакционной смеси регистрировали на спектрофотометре UR-10 в области 400—4000 cm^{-1} (призмы KBr , NaCl и LiF). Образцы готовили методом таблетирования [10] с бромистым калием (5 мг образца на 300 мг KBr). Во избежание ошибок, связанных с колебаниями концентрации, делали по три параллельных измерения для каждого образца. Ошибка измерений не превышала 5 %.

Оптические плотности полос поглощения $D = \lg(I_0 / I)$, где I_0 — интенсивность падающего на образец света, I — интенсивность прошедшего света, оценивали по методу базисной линии [10]. На рис. 1 приведены спектры соли АГ и реакционной смеси, полученной при поликонденсации соли АГ в присутствии 1 вес. % H_3BO_3 в течение 6 час. Исходя из литературных данных [11, 12], наиболее характерные полосы поглощения можно отнести к колебаниям определенных групп: 2500—2700 cm^{-1} — валентные колебания OH -группы; 2210 cm^{-1} — колебания NH_3^+ -групп, 1650 cm^{-1} — деформационные колебания NH_2^+ + асимметричные деформационные колебания NH_3^+ + валентные колебания COO^- -групп; 1580 cm^{-1} — асимметричные валентные колебания COO^- -групп; 1530 cm^{-1} — симметричные дефор-