

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A13, 1305, 1971.
 2. Л. И. Валуев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 185, 342, 1969.
 3. В. П. Зубов, Л. И. Валуев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, J. Polymer Sci., 9, A-1, 833, 1971.
 4. Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, Н. Л. Хватова, Е. Н. Мильченко, Высокомолек. соед., A13, 451, 1973.
 5. И. П. Гольдштейн, Е. И. Гурьянова, Е. А. Кочешков, Докл. АН СССР, 161, 111, 1965.
-

УДК 541.64:547.82

КОНСТАНТЫ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ АЗОТ- И СЕРОСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ С 2,5-ДИВИНИЛПИРИДИНОМ

Г. А. Артюшин, М. И. Друзин

Настоящее исследование посвящено определению констант сополимеризации 2-(β-этилтиобутил)-5-винилпиридинина (ЭТБ); 2-(β-этилтиоэтил-N-диэтиламино)-5-винилпиридинина (ЭТЭА); 2-(β-этилтиоэтил-N-пиперидин)-5-винилпиридинина (ЭТЭП) с 2,5-дивинилпиридином (ДВП).

Экспериментальная часть

ЭТБ, т. кип. 147–150°/0,5 tor; n_D^{21} 1,5533; d_4^{20} 0,996; ЭТЭА, т. кип. 135–137°/0,4 tor; n_D^{20} 1,5443; d_4^{20} 1,006 и ЭТЭП, т. кип. 155–157°/0,4 tor; n_D^{20} 1,5580; d_4^{20} 1,038 получены присоединением к ДВП соответственно бутилмеркаптана, диэтиламиноэтантиола и пиперидиноэтантиола. Перед применением мономеры и ДВП многократно (2–4 раза) перегоняли в токе сухого очищенного азота.

В качестве инициатора использовали динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) в количестве 0,03 моль/л, который перед применением дважды перекристаллизовывали из метанола.

Сополимеризацию проводили при $70 \pm 1^\circ$ в ампулах в среде сухого очищенного азота до стадии, не превышающей 10–15%-ной конверсии мономеров, после чего реакцию прерывали охлаждением ампул смесью сухого льда с ацетоном. Из реакционной смеси экстракцией бензolem выделяли трехмерный продукт реакции, в котором определяли содержание серы [1]. По содержанию серы в последнем рассчитывали состав сополимера.

Результаты и их обсуждение

Константы сополимеризации рассчитывали по дифференциальному уравнению состава сополимера, предложенному Джоши и Капуром [2]:

$$r_2 = \left[\left(\frac{M_1}{M_2} \right)^2 \frac{m_2}{m_1} \right] r_1 + \frac{M_1}{M_2} \left(\frac{m_2}{m_1} - 1 \right),$$

где M_1 и M_2 ; m_1 и m_2 — мольные доли мономеров в исходной смеси и вошедшие в состав сополимера (M_2 и m_2 относятся к дивинильному компоненту).

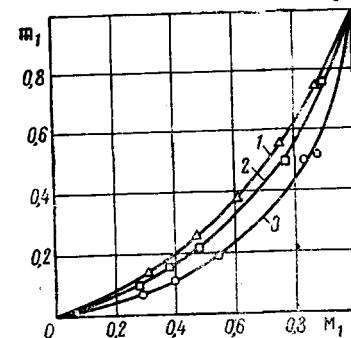
Рассчитанные методом наименьших квадратов [3] константы сополимеризации приведены в таблице.

Полученные значения констант сополимеризации находятся в хорошем соответствии с величинами, найденными по методу Файнемана — Росса [4].

Из кривых зависимости состава сополимера от состава исходной смеси мономеров (рисунок) видно, что во всех изученных системах не образуется сополимер азеотропного состава. Поскольку ДВП более реакционноспособен, чем моновинильные соединения, в процессе реакции образуется сополимер, состав которого отличается от состава исходной смеси мономеров повышенным содержанием ДВП.

Поэтому можно предположить, что на начальной стадии процесса в реакцию вступает в основном более активный ДВП, в результате чего получается жесткий, сильно «сшитый» сополимер, а смесь мономеров, в свою очередь, обогащается менее активным моновинильным соединением. На следующей стадии процесса, по мере исчерпывания ДВП в мономерной смеси, в реакцию вступает менее активный компонент — моновинильное соединение, в результате чего образуется сополимер гораздо менее сшитый, чем на начальной стадии процесса.

Таким образом, структура полученных сополимеров неоднородна, и сополимера упорядоченного строения при сополимеризации исследуемых мономеров с ДВП не образуется ($r_1, r_2 > 1$).



Кривые состава сополимеров ЭТЭП и ДВП (1), ЭТБ и ДВП (2), ЭТЭА и ДВП (3)

Константы сополимеризации

M ₁	M ₂	r_1	r_2	$1/r_2$	$r_1 r_2$
Метод Джоши — Капура					
ЭТБ	ДВП	$0,217 \pm 0,032$	$5,386 \pm 0,375$	0,1857	1,1688
ЭТЭА		$0,534 \pm 0,078$	$3,029 \pm 0,574$	0,3301	1,6175
ЭТЭП		$0,376 \pm 0,045$	$3,560 \pm 0,552$	0,2809	1,3386
Метод Файнемана — Росса					
ЭТБ	ДВП	0,221	5,41	.	
ЭТЭА		0,529	2,98		
ЭТЭП		0,368	3,43		

Величины $1/r_2$, представленные в таблице, показывают, что наиболее активным мономером при взаимодействии с ДВП является ЭТЭА.

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
16 VIII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Баландина, Д. Б. Гуревич, М. С. Клещева, А. П. Николаева, В. А. Никитина, Е. М. Новикова, Анализ полимеризационных пластмасс, «Химия», 1965, стр. 158.
2. R. Joshi, S. Kapur, J. Polymer Sci., 5, 269, 1950.
3. Л. М. Батумер, М. Е. Позин, Математические методы в химической технике. Госхимиздат, 1963.
4. M. Fineman, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 269, 1950.