ЛИТЕРАТУРА

1. *В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен.* Докл. АН СССР, *134*, 134, 1960.
2. *В. Г. Никольский*, Soviet Sci. Rev., *3*, 77, 1972.
3. *В. Г. Никольский, Н. А. Миронов*, Заводск. лаб., *39*, 1272, 1973.
4. *В. Г. Никольский*, Диссертация, 1966.
5. *Н. Я. Бубен, В. И. Гольданский, Л. Ю. Златкевич, В. Г. Никольский, В. Г. Раевский.* Высокомолек. соед., *А9*, 2275, 1967.
6. *Л. В. Масагутова, Л. Ю. Златкевич, В. И. Гусева, В. Г. Никольский*, Высокомолек. соед., *Б13*, 881, 1971.
7. *В. Г. Никольский, Г. И. Бурков*, Химия высоких энергий, *5*, 416, 1971.
8. *Р. А. Тертерян, А. И. Динцес, М. В. Рысаков*, Нефтехимия, *3*, 719, 1963.
9. *Р. А. Тертерян, Ю. И. Бараш, Л. Н. Шапкина*, Высокомолек. соед., *А10*, 1673. 1968.
10. *L. E. Nielsen*, J. Polymer Sci., *42*, 357, 1960.
11. *F. R. Reding, J. A. Faucher, R. W. Whitman*, J. Polymer Sci., *57*, 483, 1962.
12. *R. H. Illers*, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, *190*, 16, 1963.
13. *M. Kakizaki, J. Shigemi, J. Teramoto, K. Janada, T. Hideshima*, Rep. progr. Polymer Phys. Japan, *12*, 387, 1969.
14. *Р. А. Тертерян, С. С. Лещенко, С. Д. Лившиц, Ю. Л. Лелюхина, Н. С. Соболева, В. Н. Монастырский, В. Л. Карпов*, Высокомолек. соед., *Б16*, 181, 1974.
15. *Р. А. Тертерян, С. С. Лещенко, С. Д. Лившиц, В. Н. Монастырский, В. Л. Карпов, Н. С. Соболева*, Пласт. массы, 1973, № 7, 3.
16. *В. А. Аулов*, Диссертация, 1971.
17. *В. Г. Никольский, И. А. Красоткина, Н. С. Тихомирова, И. А. Тубасова*, Химия высоких энергий, *5*, 145, 1971.
18. *В. Г. Никольский, Л. Ю. Златкевич, Л. А. Осинцева, М. Б. Константинопольская*, Высокомолек. соед., *Б16*, 2755, 1974.
19. *W. Pechhold*, J. Polymer Sci., *C32*, 123, 1971.

УДК 541.64 : 547.391.1

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В МЕТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

И. В. Савинова, Н. А. Федосеева, В. П. Евдаков

Недавно было убедительно показано, что растворители или специально вводимые вещества — модификаторы, способные образовывать с мономером и радикалом различного рода связи, могут существенно влиять на кинетические параметры радикальной полимеризации [1]. Можно ожидать, и это было подтверждено экспериментально для ряда мономеров, что кинетические параметры радикальной полимеризации ионогенных мономеров будут существенно зависеть от природы среды — диэлектрической проницаемости растворителя, его сольватирующей способности, ионной силы раствора, pH [2, 3].

В данной работе была поставлена задача изучения влияния растворителя, обладающего высокой сольватирующей способностью по отношению к мономерам, и pH среды на кинетические параметры радикальной сополимеризации 2-метил-5-винилпиридина (МВП) и акриловой кислоты (АК).

Сополимеризация МВП и АК была проведена в метанольном растворе (концентрация мономеров 37,8 вес. %) и в тех же условиях с добавлением NaOH (pH 12,8). Мономеры, растворитель и инициатор очищали по известным методикам. Приготовление исходных мономерных смесей вели в вакууме.

Полимеризацию инициировали термораспадом ДАК при 60° и $c_и = 5 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*. Скорость полимеризации определяли дилатометрическим и гравиметрическим методами

на начальных стадиях превращения. Сополимеры очищали переосаждением из метанола в эфир. Состав сополимеров определяли по данным элементного анализа. Молекулярный вес гомополимера ПМВП определяли вискозиметрически в метанольном растворе по формуле $[\eta] = 2{,}56 \cdot 10^{-2} \cdot \bar{P}_n^{0{,}615}$ [4]; молекулярный вес гомополимера ПАК по вязкости в диоксане при 30° определяли из уравнения $[\eta] = 8{,}5 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0{,}5}$ [5].

В литературе имеются данные по сополимеризации МВП и АК, однако фактически ни в одной из них не приведены достаточно полные кривые состава сополимеров, не описаны свойства сополимеров в зависимости от их состава [6, 7]. Количественное изучение сополимеризации МВП и АК в массе затруднено протеканием побочных процессов.

На рис. 1 представлены зависимости вязкости растворов МВП и АК от состава в отсутствие разбавителя (кривая *1*) и в растворе метанола

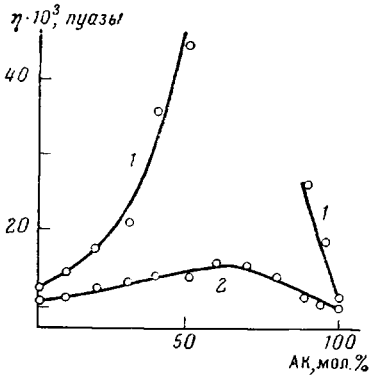

Рис. 1.

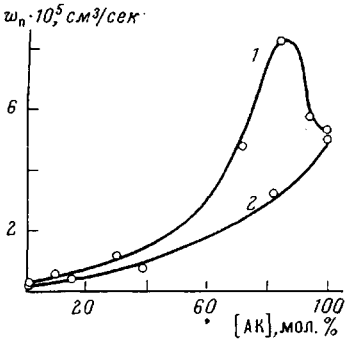

Рис. 2

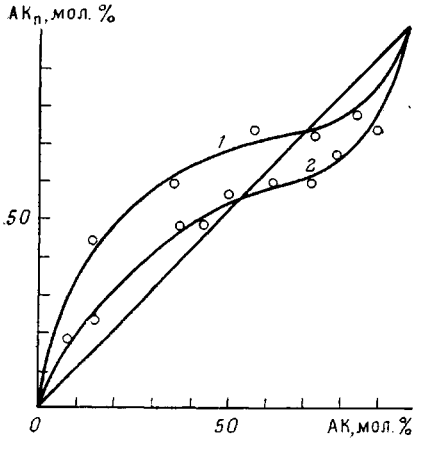

Рис. 3

Рис. 1. Изменение вязкости смеси МВП и АК от соотношения мономеров в смеси:

1 — в массе, *2* — в растворе метанола ([АК] + [МВП] = 37,8%)

Рис. 2. Зависимость скорости сополимеризации МВП и АК от состава исходной смеси: *1* — в массе, *2* — в метаноле

Рис. 3. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси:

1 — сополимеризация МВП с АК в метаноле и *2* — МВП с АК в метаноле с добавкой NaOH до pH 12,8 (ось абсцисс — содержание АК в мономерной смеси АК; ось ординат — содержание АК в сополимере $АК_п$)

(кривая *2*). Видно, что в области составов МВП : АК = 1 : 1—1 : 9 вязкость смеси мономеров без растворителя резко возрастает. Это обусловлено самопроизвольной олигомеризацией АК [8]; в среде метанола при смешении мономеров побочных процессов не наблюдается.

Скорость сополимеризации в растворе метанола монотонно изменяется при переходе от чистого МВП к чистой АК (рис. 2, кривая *2*) в отличие от аналогичной зависимости в массе (рис. 2, кривая *1*). На рис. 3 представлены зависимости составов сополимеров от составов исходных смесей для обоих случаев. Можно видеть, что условия реакции сильно влияют на ход этих зависимостей; в обоих случаях, хотя и наблюдается эффект чередования мономерных звеньев, однако при переходе от полимеризации в

метаноле к полимеризации в щелочной среде в метаноле происходит значительное обогащение сополимера звеньями АК.

На основании полученных данных аналитическим методом были рассчитаны эффективные константы сополимеризации.

Условия реакции	в метаноле	метанол + NaOH (pH 12,8)
$r_{1эф}$	0,340±0,170	0,190±0,107
$r_{2эф}$	0,0296±0,012	0,55±0,170

Можно видеть, что состав растворителя сильно влияет на $r_{1эф}$ и $r_{2эф}$.

Увеличение содержания звеньев АК в сополимере при проведении сополимеризации в щелочной среде в метаноле, по-видимому, можно объяснить следующим образом: при pH 12,8, где ионизованы и АК ($pK_{АК}$ 4, 8), и звенья АК, входящие в состав растущего полимерного радикала ($pK_{ПАК}$ 6,4), возможно образование ионных тройников на концах растущих радикалов с участием карбоксилат-анионов и катионов натрия $\sim CH_2-\dot{C}H-$ $-COO^-\overset{+}{Na}\overset{-}{O}OC-HC=CH_2$. Образованием подобных структур Топчиев и др. [2] объясняют резкое возрастание скорости полимеризации АК в водных растворах при pH 8—10. Можно ожидать, что в метаноле создаются еще более благоприятные условия для существования подобных пар, чем

Зависимость скоростей полимеризации МВП и АК и их молекулярных весов от условий проведения реакции
([ДАК] = $5\cdot10^{-3}$ *моль/л*, 60°, [М] = 37,8%)

Мономер	Среда	Скорость реакции. %/*мин*	$\overline{M}_v\cdot10^{-3}$
МВП	Метанол	0,060	46,4
МВП	Метанол + NaOH (pH 12,8)	0,050	50
АК	Метанол	1,250	108
АК	Метанол + NaOH (pH 12,8)	1,600	126
АК + Ру (1 : 1)	Метанол	0,456	0,497
АК + Ру (1 : 1)	Метанол + NaOH (pH 12,8)	1,000	12

в воде. Косвенно эти выводы можно подтвердить изучением гомополимеризации МВП и АК в исследованных средах. Результаты этих измерений представлены в таблице. Видно, что присутствие щелочи существенно влияет на скорость полимеризации АК и молекулярный вес ПАК: при добавлении пиридина (Ру) скорость полимеризации АК и молекулярный вес полимера резко снижаются, что, возможно, объясняется разрушением димерных комплексов АК [9,10]; добавление щелочи — даже в присутствии Ру способствует образованию на концах растущих радикалов ионных тройников, и полимеризация проходит со скоростью, близкой к скорости гомополимеризации АК в метаноле. Скорость полимеризации МВП и молекулярный вес образующегося полимера существенно не меняются при добавлении щелочи.

Таким образом, на примере системы МВП — АК удалось показать возможность направленного влияния среды на кинетические параметры радикальной сополимеризации ионогенных мономеров.

Институт биофизики

Поступила в редакцию
18 XII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. П. Зубов, В. А. Кабанов*, Высокомолек. соед., *А13*, 1305, 1971.
2. *В. А. Кабанов, Д. А. Топчиев*, Высокомолек. соед., *А13* 1324, 1971.
3. *D. J. Currio, F. S. Dainfon, W. S. Waff*, Polymer, *6*, 451, 1963.

4. *А. В. Топчиев, М. М. Кусаков*, Нефтехимия, *5*, 90, 1961.
5. *С. Е. Schildknecht*, Vinyl and related polymer, New York — London, p. 302, 1952.
6. *С. Я. Любина, И. А. Стремина, Ж. Г. Согомонянц, С. И. Дмитриева, О. З. Короткина, Г. В. Тарасова, В. С. Сказка, В. М. Ямщиков*, Высокомолек. соед., *А12*, 1560, 1970.
7. *А. И. Киппер, Л. А. Дмитриенко, О. Б. Птицын, Ж. С. Согомонянц*, Молек. биол., *4*, 175, 1970.
8. *И. В. Савинова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов*, Высокомолек. соед., *А15*, 1660, 1973.
9. *А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая*, Высокомолек. соед., *А12*, 583, 1970.
10. *А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая*, Докл. АН СССР, *145*, 822, 1962.

УДК 541.64 : 547(391+361)

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛОВОГО СПИРТА С АКРИЛАТОМ КАЛИЯ

Е. Ф. Панарин, И. Н. Бузина, И. И. Гаврилова

Сополимеры винилацетата (ВА) и винилового спирта (ВС) с акриловой кислотой (АК) и другими ненасыщенными карбоновыми кислотами представляют определенный практический интерес благодаря их хорошей адгезии и высоким флоккуляционным свойствам [1, 2]. Сополимеры ВС и АК получают кислотным или щелочным гидролизом сополимеров ВА с метилакрилатом (МА) [3—5] или ВА с АК [6]. В ряде работ [3—6] изучена кинетика омыления сополимера ВА и МА, показано влияние соседнего звена на скорость омыления и отмечена склонность сополимеров ВС и АК к лактонизации в кислой среде. При этом указывалось, что сополимеры с небольшим содержанием акрилатных звеньев лактонизованы полностью [4].

В связи с этим представлялось целесообразным выяснить структуру и степень лактонизации образующихся сополимеров в зависимости от условий омыления. Поскольку ВА и МА сильно различаются по своей реакционной способности в процессе сополимеризации [7], и полученные сополимеры характеризуются высокой степенью гетерогенности, то для изучения лактонизации сополимера ВС и АК целесообразным было использовать в качестве исходного сополимер с относительно низким содержанием МА. С этой целью нами был синтезирован сополимер ВА и МА, содержащий ~10 мол.% МА. Сополимер ВА и МА подвергали метанолизу при 55° в присутствии от 0,1 до 1 моля КОН на звено сополимера. При этом оказалось, что структура образующегося сополимера и степень его лактонизации в значительной степени зависят от количества используемой при омылении щелочи (таблица).

Как видно из таблицы, содержание карбоксилатных групп в сополимере и степень лактонизации полученного сополимера существенно зависят от количества щелочи, используемой в реакции омыления. При использовании 0,1 моля щелочи на звено сополимера в продукте омыления практически не содержится карбоксильных групп. С увеличением количества щелочи до 0,75—1,0 моля содержание карбоксилатных групп возрастает, но не достигает теоретического. Для выяснения структуры полученных сополимеров и подтверждения данных функционального анализа были сняты ИК-спектры пленок сополимеров (рис. 1) и проведено сопоставление ИК-спектров сополимеров, полученных при использовании различного количества КОН. ИК-спектры сополимеров независимо от условий их получения имеют широкую полосу поглощения в области 3200—3400 $см^{-1}$, характерную для ОН-групп ПВС, 2950 $см^{-1}$ (ν-метиленовых