

4. А. В. Топчев, 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. Ямчиков, Высокомолек. соед., A12, 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., A15, 1660, 1973.
 9. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая, Высокомолек. соед., A12, 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 флокуляционным 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 cm^{-1} , характерную для ОН-групп ПВС, 2950 cm^{-1} (ν -метиленовых

групп основной цепи), 1765 см^{-1} ($\nu_{C=O}$ — γ -лактонов), 1575 и 1420 см^{-1} (ν_{COO^-}) и др. У сополимеров, выделенных на ранних стадиях процесса, наряду с полосой 1765 см^{-1} присутствует полоса 1730 см^{-1} ($\nu_{C=O}$ сложных эфиров) и отсутствуют полосы 1575 и 1420 см^{-1} (ν_{COO^-}). По данным ЯМР-спектроскопии эти сополимеры не содержат звеньев МА, но содержат до

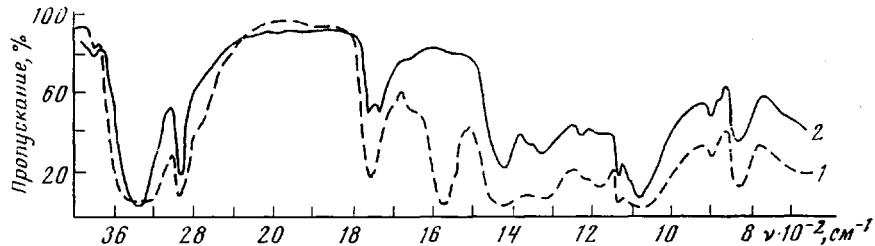


Рис. 1. ИК-спектры сополимеров ВС и АК, полученных при использовании 0,75 (1) и 0,10 (2) молей KOH на звено сополимера

10 мол. % остаточных ацетатных групп. Это позволяет предположить, что образование лактонных циклов происходит на начальной стадии процесса, вследствие внутримолекулярной переэтерификации с участием соседних звеньев МА и ВС, а карбоксилатные группы образуются в результате раскрытия γ -лактонного кольца. Для проверки этого предположения было изучено изменение соотношения лактонных и карбоксилатных групп в со-

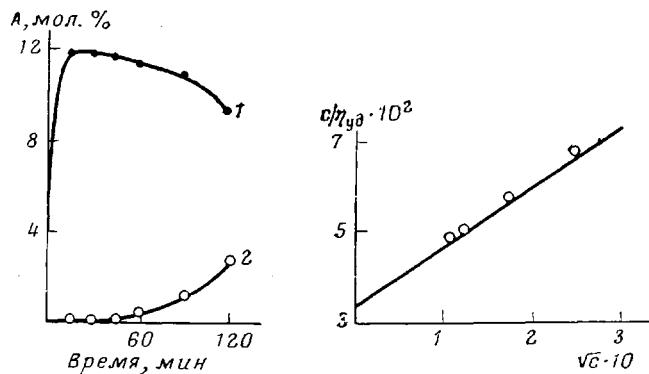


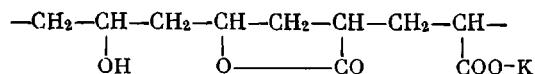
Рис. 2

Рис. 2. Изменение содержания лактонных (1) и карбоксилатных групп (2) в сополимере (A) при алкоголизе в метаноле сополимера ВА и МА состава 88 : 12 в присутствии 0,1 моля KOH

Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $c/\eta_{уд}$ от \sqrt{c} в воде для сополимера ВС и АК, содержащего 6,2 мол. % COO^- -групп

полимере на начальных стадиях реакции. Как видно из рис. 2, начало алкоголиза сопровождается интенсивной лактонизацией. Карбоксилатные группы появляются в сополимере через 40—50 мин. после начала реакции, когда сополимер полностью лактонизован, а алкоголиз звеньев ВА достигает $\sim 90\%$. Конечный сополимер имеет, вероятно, следующую структуру:



Акрилатные звенья отделены от винилспиртовых лактонными циклами. Не исключена также возможность образования межмолекулярных сложно-эфирных мостиков, приводящая к образованию разветвленных и частично

сшитых структур, о чем свидетельствует некоторое снижение содержания карбоксилатных групп при увеличении длительности реакции до 4—6 час. и получение сшитых продуктов при реацетилировании сополимера уксусным ангидридом в пиридине. Наличие карбоксилатных групп в сополимере определяет его свойства как полиэлектролита, водные растворы

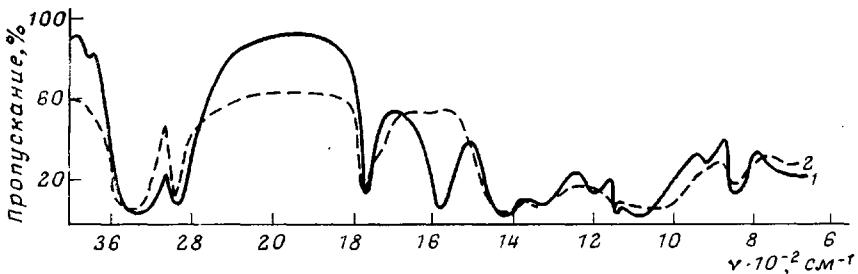


Рис. 4. ИК-спектры сополимеров ВС и АК до (1) и после термообработки (2) при 210° в течение 30 мин.

показывают увеличение вязкости с разбавлением, при этом наблюдается прямолинейная зависимость $c/\eta_{\text{уд}}$ от \sqrt{c} (рис. 3), что указывает на применимость уравнения Фуосса [8] для описания поведения водных растворов сополимера.

Введение в ПВС карбоксилатных групп приводит к значительному возрастанию гигроскопичности. Так, в условиях 100%-ной влажности

Влияние условий омыления сополимера ВА и МА на степень лактонизации продуктов омыления

Количество молей KOH на моль сополимера	Найдено			Степень лактонизации, %
	K, вес. %	COO-группы, мол.%	лактонные группы, мол.%	
0,10	0,27; 0,24	0,30	7,30	96,0
0,40	3,72; 3,78	4,80	5,20	52,0
0,50	4,60; 4,68	5,50	4,50	45,0
0,70	4,81; 4,85	6,20	3,80	38,0
0,75	5,18; 5,29	6,75	3,25	32,5
1,00	5,34; 5,46	6,95	3,05	30,5

влагопоглощение пленок сополимера, содержащего 6,2 мол.% карбоксилатных групп, составляет 40—45%, тогда как для ПВС — 12—14%. Перевод сополимера в Н-форму приводит к снижению влагопоглощения до 18—20%. Полученные данные согласуются с результатами, полученными ранее, для различных солей сополимера [6]. При нагревании пленок сополимера до 180—220° происходит сшивка. Сопоставление ИК-спектров пленок до и после термообработки (рис. 4) указывает на то, что в сшивке главным образом участвуют карбоксилатные группы. После термообработки интенсивность полосы поглощения в области 1580 cm^{-1} (ν_{COO}) резко уменьшается и появляется плечо в области 1730 cm^{-1} , свидетельствующее об образовании сложноэфирных групп.

Сополимеры ВА и МА получали по описанному ранее методу [9]. Состав рассчитывали по данным ЯМР-спектроскопии*. Метанолиз проводили при 55° и интенсивном перемешивании в течение 3 час, после чего полимер, выделившийся в виде тонкого порошка, отделяли на фильтре, промывали метанолом, а затем экстрагировали в течение 16—18 час. метанолом в аппарате Сокслета для удаления следов ацетата калия и сушили в вакууме при 50°.

* Авторы выражают благодарность А. И. Кольцову и В. М. Денисову за исследование ЯМР-спектров сополимеров.

Содержание карбоксилатных групп в сополимере определяли кондуктометрическим титрованием водного раствора сополимера 0,01 н. HCl на высокочастотном кондуктометре ТВ6Л-1, а также прямым титрованием 0,1 н. NaOH после переведения сополимера в водном растворе в Н-форму с помощью катионообменной смолы КУ-2.

Обратным титрованием сополимера в Н-форму (0,1 н. HCl после обработки 0,1 н. NaOH) с индикатором — фенолфталеином определяли сумму лактонных и карбоксилатных звеньев. По разности между данными обратного и кондуктометрического титрования рассчитывали содержание лактонных звеньев. Для снятия ИК-спектров отливали пленки толщиной ~ 0,1 мм на стекле, предварительно обработанном 5%-ным бензольным раствором диметилдихлорсилана; пленки сушили над P₂O₅.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
22 II 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 1054677; Chem. Abstrs., 66, 58795s, 1972.
2. A. E. Stafford, Brit. Polymer J., 4, 231, 1972.
3. Ichiro Sakurada, Kenji Kawachima, Chem. High Polymers (Japan), 8, 148, 1951.
4. Tsunetaka Matsumoto, Chem. High Polymers (Japan), 7, 142, 1950, Chem. Abstrs., 45, 7816h, 1951.
5. Ichiro Sakurada, Jasuyoshi Sakaguchi, Shigenori Ishiguro, Chem. High Polymers, (Japan), 17, 115, 1960.
6. V. H. Muller, E. P. Benzing, Makromolek. Chem., 18—19, 488, 1956.
7. F. R. Mayo, G. Walling, F. M. Lewis, W. F. Hulse, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1523, 1948.
8. R. M. Fuoss, W. P. Strauss, J. Polymer Sci., 3, 246, 1948.
9. Е. Ф. Панарин, М. Б. Беров, С. Н. Ушаков, Высокомолек. соед., 8, 1263, 1966.

УДК 541.64: 547.538.141

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛ- β -ХЛОРВИНИЛКЕТОНА СО СТИРОЛОМ

А. К. Аскеров, А. Д. Алиев, Ф. Д. Агаев,
П. Р. Мустафаева

Среди полимеров с реакционноспособными группами большой интерес могут представлять полимеры, содержащие кетогруппы и атомы хлора, так как они могут вступать в различные реакции с образованием структурированных и привитых сополимеров. Одним из методов синтеза таких полимеров является реакция сополимеризации ненасыщенных галоидкетонов с сопряженной связью с виниловыми мономерами.

Полимеризация и сополимеризация галоидвинилкетонов до сих пор мало изучена, и в литературе имеются сообщения только по сополимеризации α -бромвинилфенилкетона со стиролом [1] и самопроизвольной поликонденсации метил- β -хлорвинилкетона [2, 3].

В данной работе рассматриваются некоторые результаты радикальной сополимеризации стирола с метил- β -хлорвинилкетоном.

Синтез метил- β -хлорвинилкетона проводили по методике [4]. Метил- β -хлорвинилкетон (выход 75%) имел следующие показатели: т. кип. 38—39 град/тор, n_D^{20} 1,4683, d_4^{20} 1,1235. Бензол очищали по методике [5], стирол — согласно методике [6].

Гомополимеризацию метил- β -хлорвинилкетона и его сополимеризацию со стиролом проводили в ампулах в бензole в присутствии перекиси бензоила (очищенной переосаждением из метанола) при 60° и 10⁻³ тор. Продукты сополимеризации высаживали метанолом и неоднократно переосаждали.

ИК-спектры пленок сополимеров были сняты на приборе UR-20. Турбидиметрическое титрование проводили на приборе ФЭК-56М.

В присутствии перекиси бензоила метил- β -хлорвинилкетон не полимеризуется.

В результате сополимеризации метил- β -хлорвинилкетона со стиролом были получены порошкообразные продукты, хорошо растворимые в аро-