

**ПРИВИТАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА
НА ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТ В ВОДНОЙ ДИСПЕРСИИ**

И. А. Толмачев, Т. А. Шитова, В. В. Верхоланцев

Введение в состав сополимеров бутадиена, стирола, акрилонитрила и других мономеров 5—20% винилпиридина (ВП) приводит к повышению износостойкости, стойкости и многократному изгибу, твердости, адгезии, способности к окрашиванию, ионному обмену, ингибирующей коррозию металлов способности и т. д. [1]. Однако процесс сополимеризации заканчивается образованием гомополимера ВП [2]. Образование сополимеров имеет место только при сополимеризации, инициированной радиацией [3], либо в присутствии бензойной кислоты [4], однако и в этих случаях состав сополимеров сильно обогащен ВП (не < 50 мол. %). Поэтому они характеризуются повышенной гидрофильностью и не могут быть использованы для практических целей.

В данной работе рассмотрены некоторые особенности процесса получения сополимеров винилацетата и 2-метил-5-винилпиридина (МВП), содержащих до 20 мол. % МВП, путем привитой сополимеризации МВП на ПВА в водной дисперсии.

В колбу, снабженную обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, помещали 10%-ную дисперсию ПВА, отмытую от ПВС путем многократного центрифugирования при 6000 об./мин и замены супернатанта водой до отрицательной реакции (по $\text{KI} + \text{HNO}_3$) на ПВА.

Отдельно в колбе с мешалкой готовили эмульсию свежеперегнанного МВП ($75 \pm 5^\circ/20 \text{ torr}$). Полученную эмульсию совмещали с дисперсией ПВА и перемешивали в течение 0,5 часа, после чего, не прекращая перемешивания, смесь нагревали до 80° и вводили $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (водный раствор). Сополимеризацию проводили при 80° в течение 5—10 час.

При использовании маслорастворимого инициатора предварительно готовили раствор перекиси бензоила в бензоле, эмульгировали раствор в воде и совмещали эмульсию инициатора с дисперсией ПВА перемешиванием в течение 1 часа при 20° и 2 час. при 80° . Не прекращая перемешивания, в реакционную колбу вводили эмульсию свежеперегнанного мономера и проводили сополимеризацию в течение 3—5 час. при 80° .

Непрореагировавший мономер и гомополимер МВП отделяли многократной промывкой 1 л. раствором, HCl и центрифугированием дисперсии при 6000 об./мин. Полноту отмычки контролировали рефрактометрически. После нейтрализации остатков HCl 0,5 л. раствором KOH и последующей промывки осадков водой до отсутствия следов электролитов осадки высушивали при 40 — 50° в вакууме.

Состав сополимеров рассчитывали по данным анализов на содержание азота (полумикрометод Кильдаля), по коэффициентам рефракции пленок и данным ИК-спектров в области 1400 — 1600 см^{-1} (область валентных колебаний пиридинового кольца).

Влияние природы инициатора и продолжительности сополимеризации на эффективность прививки МВП на ПВА в водной дисперсии приведено на рисунке. Более высокие значения эффективности прививки, характеризующие сополимеризацию в присутствии олеофильного инициатора, позволяют предположить, что в этом случае скорость образования гомополимера МВП мала; это обусловлено более эффективным инициированием на полимере (образование макrorадикалов ПВА), чему, вероятно, в значительной степени способствует предварительное совмещение инициатора с дисперсией ПВА и термообработка системы.

В таблице приведены значения водопоглощения пленок, полученных из дисперсий привитых сополимеров, сопоставление которых позволяет судить о структуре пленок сополимеров, полученных в присутствии инициаторов различной природы.

Водопоглощение пленок, полученных из дисперсий сополимеров ПВА — привитой МВП

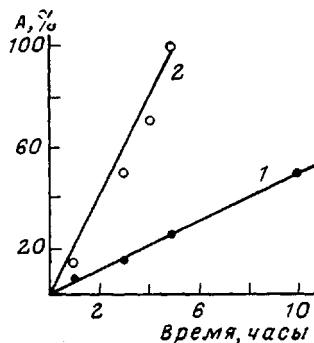
Показатели	Содержание привитого МВП, %			
	0	4,5 *	8,0 **	20,0 **
Набухание в воде через 72 часа, %	29,8	69,5	58,5	66,0
Скорость сорбции паров воды (на начальном участке) при 98%-ной влажности, $\text{мг}/\text{мин} \cdot \text{см}^2$	0,0124	0,0534	0,0204	0,0265

* Сополимер получен в присутствии $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

** Сополимеры получены в присутствии перекиси бензоила.

В частности, высокие значения скорости сорбции воды пленками сополимеров, полученных в присутствии $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, свидетельствуют о том, что в этом случае гидрофильная часть сополимера (привитой МВП) образует непрерывную фазу (сетку) в ПВА. В случае перекиси бензоила привитые цепи МВП распределены равномерно и локализованы фазой ПВА. Это

Зависимость эффективности прививки МВП на ПВА (A) от продолжительности сополимеризации в присутствии 20% МВП и 3% инициатора: 1 — $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 2 — перекись бензоила



позволяет предположить, что в случае водорастворимого инициатора (инициатор находится в водной фазе) прививка МВП осуществляется преимущественно на поверхности частиц ПВА, а в случае маслорастворимого (инициатор находится внутри частицы) во всем объеме полимерной частицы.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
12 VI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Г. Кряжев, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 3, 1847, 1961.
2. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, т. 1, Изд-во АН ССР, 1960, стр. 443.
3. С. А. Ташмухамедов, А. Ш. Карабаев, Р. С. Тиллаев, Узб. химич. ж., 1972, № 5, 57.
4. Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, В. Н. Кашаева, Высокомолек. соед., Б12, 567, 1970.