

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:547 (39+56)

СУСПЕНЗИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
ДИВИНИЛОВОГО ЭФИРА ГИДРОХИНОНА И АКРИЛОНИТРИЛА

Царик Л. Я., Калабина А. В., Вокина О. Г.

Разработан метод супензионной сополимеризации дивинилового эфира гидрохинона и акрилонитрила в присутствии стабилизатора — сополимера метилметакрилата и натриевой соли метакриловой кислоты для концентрации сшивателя 10, 20 мол. %. Показана возможность образования макрородистых сополимеров супензионной сополимеризации дивинилового эфира гидрохинона и акрилонитрила в присутствии изоамилового спирта и нонана. Сополимеры, характеризующиеся высокой скрытой пористостью, получены в присутствии диметилформамида, дихлорэтана и хлороформа.

Известно, что сплитый ПАН можно использовать в качестве насадок для гель-проникающей хроматографии ПАН низкой степени полимеризации [1]. С целью получения гелей-нусадок, способных фракционировать ПАН и другие полимеры в широком диапазоне молекулярных масс, в данной работе разработан метод супензионной сополимеризации дивинилового эфира гидрохинона (ДВЭГ) и акрилонитрила (АН) в отсутствие и присутствии разбавителя.

ДВЭГ, полученный по методу [2], очищали перегонкой с паром с последующей трехкратной вакуумной перегонкой; $T_{\text{кип}}=110^\circ/24 \text{ гор}$, $n_D^{20} 1,5342$. АН чистили по стандартной методике [3]. Растворители: ДМФ, ацетон, изоамиловый спирт, гептан и нонан очищали обычным методом [4]. ДАК перекристаллизовывали из этанола и сушили в вакууме; $T_{\text{пл}}=103,5^\circ$. В качестве стабилизатора брали сополимер метилметакрилата (ММА) и натриевой соли метакриловой кислоты. Сополимеризацию проводили в токе аргона. Образовавшиеся гранулы сополимера промывали горячей водой, сушили и экстрагировали ДМФ, а затем ацетоном. Состав сополимера определяли по содержанию азота. Степень набухания сополимеров находили после дости-

Сополимеризация ДВЭГ и АН
(1 вес.% стабилизатора, отношение фаз мономеры:вода=1:2,
1 вес.% ДАК, 60–80°, продолжительность 6 час.)

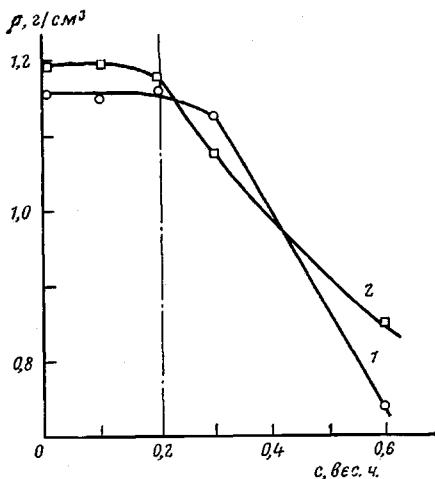
M, мол. %	Растворитель	Коли- чество раствори- теля, вес. ч. от моно- меров	ш ₁ , мол. %	Коэффициент набу- хания сополимера		ρ^* , $\text{г}/\text{см}^3$	S , $\text{м}^2/\text{г}$
				в ДМФ	в гептане		
5	—	—	7,27	2,16	0,49	0,846	1
10	—	—	14,93	1,47	0,50	1,151	1
10	Изоамиловый спирт	0,1	15,27	2,04	0,58	1,147	4,8
10	»	0,2	11,92	1,96	0,78	1,168	21,0
10	»	0,3	12,0	2,98	1,44	1,122	18,5
10	»	0,6	16,43	2,48	2,54	0,736	24,8
20	—	—	26,3	1,98	0,17	1,192	1,0
20	Изоамиловый спирт	0,1	30,50	2,38	0,31	1,194	1,0
20	»	0,2	26,60	2,81	0,51	1,175	1,0
20	»	0,3	22,83	3,28	0,87	1,072	3,4
20	»	0,6	23,44	3,33	2,45	0,850	14,1
20	Нонан	0,2	22,30	1,72	1,38	1,204	1,7
20	Дихлорэтан	0,2	26,44	2,78	0,85	1,183	1,0
20	ДМФ	0,2	22,58	3,41	1,08	1,195	1,0
20	Хлороформ	0,2	26,04	2,53	0,89	1,180	1,0

* Плотность сухого сополимера ρ определяли пикнометрическим методом.
Примечание. M₁ — содержание ДВЭГ в мономерной смеси; ш₁ — сополимере; S — удельная поверхность.

жения равновесного набухания. Удельную поверхность гранул диаметром 0,3–0,1 мм определяли методом десорбции аргона [5].

В отсутствие разбавителя получены гелевые сополимеры АН и ДВЭГ, содержащие 7–26 мол.% ДВЭГ (таблица). Поскольку ДВЭГ не способен к радикальной гомополимеризации, а значения констант сополимеризации для ДВЭГ и АН [6] свидетельствуют о чередовании фрагментов из звеньев АН со звеньями ДВЭГ, то образующиеся трехмерные сополимеры не содержат локальных «сгущений» спивающего агента. Значение плотности сетки $1/M_c$, рассчитанное по методу Флори из данных таблицы, составило $1,34 \cdot 10^{-3}$ – $1,87 \cdot 10^{-3}$ – $8,16 \cdot 10^{-4}$. Пористость трехмерной структуры гелевых сополимеров АН и ДВЭГ по методу [5] не была обнаружена.

Поскольку сополимеризация АН и ДВЭГ протекает гетерогенно, изучалась возможность образования макропористых сополимеров в присутствии разбавителей, которые являются хорошими растворителями мономеров, но в различной степени способствуют набуханию гелеобразных сополимеров АН. Известно [7], что в присутствии хороших растворителей можно получить макропористые сополимеры. В растворе ДМФ сополимеризация ДВЭГ и АН протекает гомогенно, что способствует образованию «растянутой» сетчатой структуры сополимера, способность к набуханию которого в ДМФ значительно выше, чем у сополимера, полученного без растворителя. Так как удельная поверхность сополимера меньше $1 \text{ m}^2/\text{g}$, то высокая степень поглощения гептана в данном случае не связана с появлением у сополимера макропористой структуры. Поглощение гептана свидетельствует лишь о значительной сольватирующей способности гептана при наличии трехмерной структуры, модифицированной ДМФ при сополимеризации.



Зависимость относительной плотности ρ сополимера АН и ДВЭГ от количества изоамилового спирта c в исходной смеси при содержании 10 (1) и 20 мол.% ДВЭ в мономерной смеси (2); пунктир – начало проявления макропористости

могенной сополимеризации дивинилбензола можно получить лишь при использовании в качестве разбавителей таких эффективных осадителей ПАН, как изоамиловый спирт и ионан. Найдено (таблица), что при содержании 10% ДВЭГ в исходной смеси с увеличением доли разбавителей в полимеризационной среде можно получить гели, характеризующиеся удельной поверхностью до $24,8 \text{ m}^2/\text{г}$. Изменение плотности сополимеров, полученных в присутствии изоамилового спирта также свидетельствует о появлении области явной макропористости у сополимеров при определенной концентрации разбавителя (рисунок). Повышение концентрации ДВЭГ до 20 мол.% в мономерной смеси и соответственно в сополимере требует повышенного содержания разбавителя для появления явной пористости. В сравнимых условиях при использовании ионана явная пористость начинает проявляться при меньшем количестве разбавителя.

Институт нефте- и углехимического синтеза
при Иркутском государственном университете
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
26 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Fritzsche, P. Gröbe, Faserforsch. und Textiltechn., 17, 474, 1966.
2. А. В. Калабина, Л. Я. Царик, Л. А. Бодюх, Ю. К. Максютин, Высокомолек. соед., 7, 758, 1965.
3. Сб. Мономеры, т. I, под ред. Е. Блаута, В. Хохенштейна, Г. Марка, Изд-во иностр. лит., 1951.
4. Б. Кейл, Лабораторная техника органической химии, «Мир», 1966.
5. Н. Е. Буянова, А. П. Карнаухов, Определение удельной поверхности твердых тел хроматографическим методом тепловой десорбции аргона, «Наука», 1965.
6. Л. Я. Царик, Н. И. Скобеева, Г. П. Манцивода, А. В. Калабина, Докл. IV Всесоюзной конференции по химии ацетилена, Алма-Ата, 1972, стр. 29.
7. J. R. Millar, D. J. Smith, W. E. Marr, T. R. E. Kressman, J. Chem. Soc., 1963, 218.
8. J. C. Moore, J. Polymer Sci., A2, 835, 1964.