

ную электропроводность ЧС. Полученные данные использовали для вычисления коэффициента электропроводности и коэффициента активности в зависимости от рН. Данные, приведенные на рис. 3, показывают, что зависимость $\alpha=f(\text{рН})$ проходит через максимум также при рН 3,7. Как видно из сравнения данных рис. 2 и 3, максимальному содержанию ЧС в составе сополимера соответствует максимальное значение α и минимальное значение f ЧС, что, по-видимому, связано с увеличением числа ассоциированных ионов.

При снижении α путем добавления одноименного иона CH_3SO_4^- ($\text{рН} < 3,7$) или NaHCO_3 ($\text{рН} > 3,7$) происходит уменьшение содержания ЧС в составе сополимера.

Изменение активности ионогенных мономеров при изменении природы реакционной среды связывают с изменением поляризации двойной связи мономера [5]. Пиридиновые ядра являются сильными акцепторами электрона, и при изменении состояния ионной пары молекул ЧС происходит смещение электронной плотности двойной связи винильной группы тем больше, чем выше величина положительного заряда на атоме азота. Это подтверждено результатами полярографических исследований ЧС в нейтральной и щелочной средах. Потенциал полуволны ЧС в нейтральной среде равен $-1,36 \text{ в}$, в то время как в щелочной среде он смешен в область более отрицательных потенциалов ($-1,44 \text{ в}$). Следовательно, в результате повышения степени диссоциации ионных пар ЧС возрастает величина положительного заряда на атоме азота, что приводит к смещению электронной плотности двойной связи винильной группы ЧС и соответственно к увеличению активности ЧС в реакции сополимеризации с АН.

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию
31 I 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Р. Георгиева, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A18, 162, 1976.
2. Т. Ф. Баскова, О. М. Климова, Л. Г. Стулова, Высокомолек. соед., B10, 220, 1968.
3. Л. С. Абрамова, Г. А. Габриелян, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., B18, 164, 1976.
4. В. Р. Георгиева, Кандидатская диссертация, Москва, МГУ, 1974.
5. И. В. Савинова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 181, 1177, 1968.

УДК 541(64+45)

О РОЛИ рН СРЕДЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОЛИВИНИЛЕНКАРБОНАТА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

*Кулешиова М. И., Кузьмина Л. В., Белогородская К. В.,
Николаев А. Ф.*

В работах по получению поливиниленкарбоната (ПВК) в водной среде указывается на низкий выход полимера и длительность процесса полимеризации. В значительной мере это связано с гидролизом мономера в водной среде и с влиянием продуктов гидролиза виниленкарбоната (ВК) на инициирование процесса полимеризации [1–3].

Проведение полимеризации в реакционной среде с определенным значением рН позволяет создать условия для регулирования процесса полимеризации вплоть до глубоких конверсий [4].

Настоящая работа посвящена исследованию полимеризации ВК в водной среде в условиях строгого контроля рН.

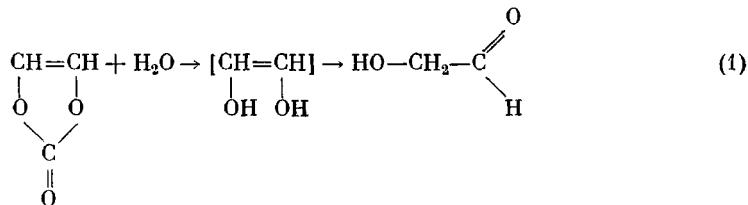
Для полимеризации использовали ВК фирмы «Serva». Мономер очищали обработкой LiAlH_4 с последующей вакуумной перегонкой. После очистки ВК имел $n_{\text{D}}^{20} 1,41913$ и степень чистоты 99,95 %. Персульфат калия (ПК) использовали марки ч.д.а.

Полимеризацию проводили при 20° в буферных растворах в диапазоне pH 1,2—13,5. Буферные растворы готовили по стандартной методике [5], используя Na_2HPO_4 и лимонную кислоту (pH 1,2—6,8), HCl , NaOH и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (pH 7,94—13,5). Величину pH контролировали pH-методом ЛПУ-01 путем отбора проб в процессе полимеризации.

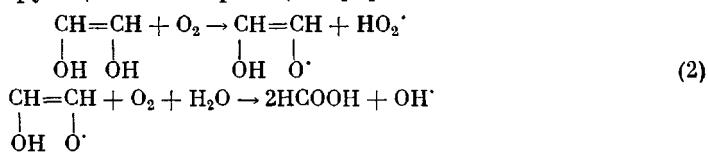
Полимеризация ВК в водной среде — гетерофазный процесс, однако особенностью его является значительная растворимость мономера в воде, составляющая 12,5 %, и одновременно нерастворимость полимера в мономере. При использовании водорастворимого инициатора полимеризация начинается на границе раздела фаз и существенно зависит от условий проведения реакции, в частности от pH среды. Следует отметить две основные реакции, влияющие на все стадии полимеризационного процесса: разложение инициатора и гидролиз ВК. Суммарное влияние этих двух реакций определяет сложную кинетику полимеризации от pH.

Как видно из рис. 1, начальный период реакции сопровождается autoускорением, что является характерной особенностью гетерофазной полимеризации. Конверсия ВК максимальна в щелочной и нейтральной областях и существенно снижается при уменьшении pH до 6. Однако, проходя через минимум при pH 4,0, конверсия затем возрастает, достигая 64 % при pH 2,2.

В водной среде ВК гидролизуется, причем скорость гидролиза уменьшается при значениях pH 1—7, а затем резко возрастает с увеличением pH среды [6]. Следствием гидролиза ВК в соответствии с уравнением (1) является появление в реакционной массе виниленгликоля (ВГ), переходящего в более устойчивую форму — α -гликолевый альдегид

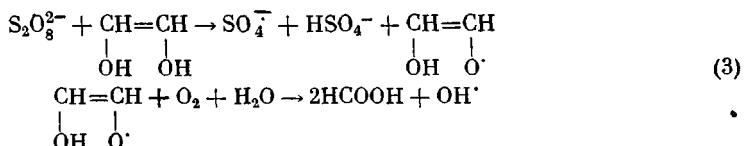


ВГ участвует в образовании эффективной окислительно-восстановительной системы, инициирующей полимеризацию [6]



Участие кислорода в инициирующей системе подтверждается сравнимыми данными по полимеризации ВК в среде Ag и O_2 воздуха. Увеличение выхода ПВК на воздухе более чем в 3 раза по сравнению с полимеризацией в аргоне (соответственно 24,2 % по сравнению с 7 %) указывает на более интенсивное инициирование, проходящее с участием кислорода.

ПК при 20° практически не распадается во всех областях pH, что подтверждается нашими экспериментальными данными (рис. 2, кривая 1). Образование ион-радикалов происходит при термическом распаде ПК выше 50° [7]. В присутствии ВГ при 20° ПК ведет себя как сильный окислитель



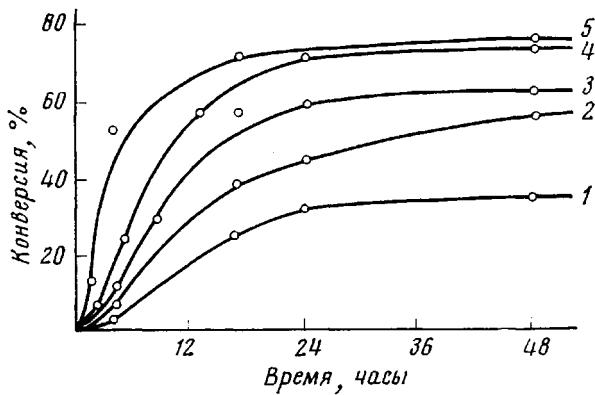


Рис. 1

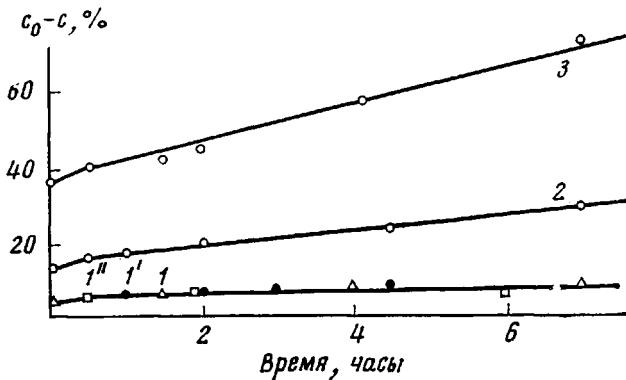


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость конверсии ВК от времени при 20° и $pH\ 6,0$ (1), 4,0 (2), 2,2 (3), 6,8 (4), 12,37 (5). Инициатор — $K_2S_2O_8$, 0,123 моль/л водной фазы

Рис. 2. Зависимость распада $K_2S_2O_8$ ($c_0 - c$ — концентрация распавшегося $K_2S_2O_8$) от времени при $pH\ 6,8$ и мольном соотношении ВК : ПК = 0 (1) ($1'$ — $pH\ 2,2$; $1''$ — $pH\ 12,37$), 10 (2) и 30 (3)

Рис. 3. Зависимость начальной скорости распада $K_2S_2O_8$ (1) и начальной скорости полимеризации ВК (2) от pH среды при 20° . $[K_2S_2O_8] = 0,123$ моль/л водной фазы, мольное соотношение ВК : ПК = 30

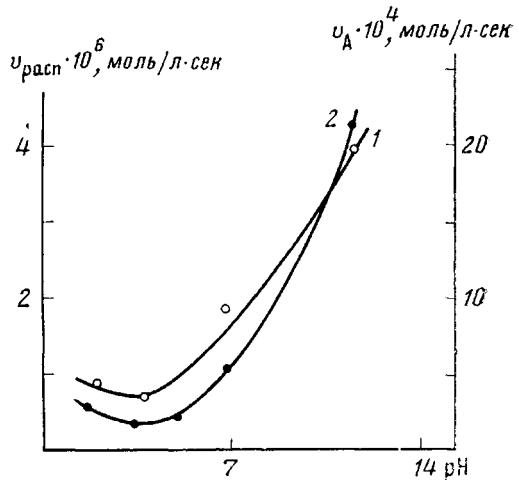


Рис. 3

С увеличением содержания ВК в системе наблюдается ускорение распада ПК (рис. 2, кривые 2, 3). Образующаяся окислительно-восстановительная система, по-видимому, способна эффективно инициировать полимеризацию ВК.

Сравнивая начальные скорости распада ПК в присутствии ВК, можно отметить, что в кислой и нейтральной средах их значения близки, тогда как в щелочной области они значительно выше (рис. 3).

Полученные данные согласуются с результатами гидролиза ВК в различных средах, что подтверждает предположение о преимущественном участии продуктов гидролиза в разложении персульфата.

Аналогичный характер имеет изменение зависимости начальной скорости полимеризации ВК от pH реакционной среды (рис. 3), что указывает на преимущественную роль в инициировании системы ПК — ВГ.

Таким образом, в настоящем исследовании установлено, что скорость процесса полимеризации ВК в водной среде определяется процессом инициирования окислительно-восстановительной системой ПК — ВГ. Действие последней зависит от pH среды. Изменение pH позволяет регулировать скорость процесса полимеризации ВК в водной среде.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
7 II 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Казанская, О. М. Климова, Ж. прикл. химии, 38, 432, 1965.
2. В. Ф. Казанская, О. М. Климова, Химия и химич. технол., 9, 641, 1966.
3. В. Ф. Казанская, О. М. Климова, Высокомолек. соед., А9, 1889, 1967.
4. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Л. В. Кузьмина, М. Ш. Тухватулина, Авт. свид. 564311, 1977; Бюлл. изобретений 1977, № 25.
5. Краткий справочник химика, под ред. Б. В. Некрасова, Госхимиздат, 1954.
6. В. Ф. Казанская, Кандидатская диссертация, Ленинград, ЛТИ им. Ленсовета, 1966.
7. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов, «Наука», 1972.

УДК 541(515+64):539.2

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ НА ВРАЩАТЕЛЬНУЮ И ПОСТУПАТЕЛЬНУЮ ДИФФУЗИЮ СПИНОВОГО ЗОНДА В ПОЛИПРОПИЛЕНЕ

Вассерман А. М., Барашкова И. И.

Вращательная диффузия спинового зонда в полимерах зависит от его формы и размеров и определяется подвижностью участков окружающих макромолекул. В кристаллических полимерах радикал-зонд локализован главным образом в аморфных областях, и его вращательная подвижность отражает сегментальную подвижность аморфной зоны полимера [1]. Поступательная диффузия в кристаллических полимерах, как и вращательная, протекает главным образом в аморфных областях, однако молекуле приходится огибать «непроницаемые» участки кристаллитов, в результате возрастает ее эффективный путь и поэтому коэффициент диффузии может быть меньше, чем в аморфном полимере [2, 3]. В полимерах с разной степенью кристалличности могут отличаться как сегментальная подвижность аморфной фазы, так и эффективный путь переноса. Сопоставление вращательной и поступательной диффузии спинового зонда позволяет разделить вклад каждого из этих факторов и выяснить влияние кристалличности на сегментальную подвижность и эффективный путь переноса в полимерах.

В работе использовали ПП разной стереорегулярности фирмы «Монтекатини — Эдисон» (Италия). Образцы атактического полимера готовили прессованием при 20°. Образцы изотактического ПП готовили прессованием в вакууме при давлении 50 атм и 220° с последующим охлаждением до 20° со скоростью 2 град/мин. Толщина получаемых пленок составляла 50—150 мкм. Кристалличность образцов зависела от микроструктуры полимера. Степень кристалличности определяли по отношению интенсив-