

были получены: легколетучая жидкость — в начальный период деструкции (около 20%) и фракция с т. кип. 340° при 0,1 тор (около 80%). Данные ИК-спектроскопии и ГЖХ показывают, что первая в основном состоит из мономера (около 60%) и октафторамилового спирта (40%). Тяжелая фракция представляет собой осколки цепей со средней длиной звена от 2 до 4 мономерных звеньев, причем 80% — из трех мономерных звеньев. (Данные получены Нефедовым методом ГПХ.) В конденсате не обнаружено фторированного олефина. По-видимому, приводящий к его образованию молекулярный разрыв полиэфира не может реализоваться в этих полимерах из-за наличия в β- положении алкила атомов фтора. Суммарный состав главных продуктов деструкции ПФАА: осколки цепей — около 80%, мономер — около 10%, фторспирт — 5—10%. Выход мономера из ПФАА в 10 раз выше, чем, например, в случае полиметилакрилата [6].

Таким образом, разложение ПФАА и ПФАМА проходит по радикальному механизму, причем преимущественно рвутся связи основной цепи. Наличие фтора в алкильной группе ПФАА и ПФАМА стабилизирует полимерную молекулу к термоокислительной деструкции.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
9 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н. Ростовский, Л. Д. Рубинович, Высокомолек. соед., 4, 140, 1963.
2. H. G. Topkins, J. Appl. Polymer Sci., 17, 3795, 1973.
3. Р. Я. Хвиливицкий, Ю. П. Горелов, А. Б. Буловатова, Р. П. Черновская, Л. М. Герман, Пласт. массы, 1976, № 2, стр. 29.
4. В. М. Ямчиков, Г. А. Фомин, В. С. Сказка, Э. Н. Захарова, И. Г. Кириллова, Г. В. Таракасова, Л. Д. Будовская, Е. Н. Ростовский, В. Н. Иванова, Высокомолек. соед., A17, 2713, 1975.
5. J. C. McNeill, Europ. Polymer J., 4, 21, 1968.
6. С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, «Мир», 1967, стр. 204.

УДК 541.64:547.462

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ДИБУТИЛМАЛЕИНАТА В РЕАКЦИЯХ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Эмирова Н. В., Гришко Н. И., Воронкина З. И.,
Кобурова И. Н., Кириченко А. Э.

Алкилмалеинаты широко применяются в качестве сомономеров в реакции с винилацетатом (ВА), сообщая сополимеру эластичность, повышенную адгезию, способность к пленкообразованию при низких температурах. Однако данные о константах сополимеризации этой пары мономеров крайне разноречивы. Так, например, если по данным работы [1] константы сополимеризации монометилмалеината и ВА(M_2) равны: $r_1 = 0,015$ и $r_2 = 0,12$, то, по данным работы [2], $r_1 = 0,52$ и $r_2 = 0,034$.

Для дигидрофторалкилмалеината (ДГФА) соответствующие константы совсем не представлены в литературе, хотя пара ДГФА — ВА наиболее перспективна с точки зрения характеристик полученного сополимера: радикал C_4H_9 дает самое эффективное увеличение эластичности сополимера (при этом сохраняется достаточно высокая скорость сополимеризации).

В данной работе была исследована эмульсионная сополимеризация ДБМ с ВА, метилметакрилатом (ММА), стиролом. Исследование проводили методом ГЖХ, весьма удобным для измерения одновременно конверсии и мольных долей мономеров, поскольку в хроматографе количественно осуществляется отделение непрореагировавших мономеров от полимера и ПАВ; кроме того, хроматографические исследования дают возможность иметь данные не о суммарном, а о «мгновенном» составе сополимера на любой стадии реакции.

Сополимеризацию проводили при 65–70° в колбе, снабженной обратным ходильником и мешалкой. Перед реакцией колбу тщательно продували аргоном. Отбор проб осуществляли через резиновую мембрану. Суммарный объем 10–15 проб не превышал 0,1% общего объема реакционной смеси. Пробу переносили в хроматограф, на входе в колонку которого помещали стекловату, адсорбирующую все компоненты эмульсии, кроме непрореагировавших мономеров. В качестве носителей в хроматографе использовали хромосорб А и апизон Л. Температура в испарителе 300, в колонке – 175°.

В интервале этих рабочих температур деструкция сополимера и ПАВ в хроматографе не имела места; об этом судили по наличию на хроматограмме только двух пиков, идентифицированных по чистым веществам как пик ВА и ДБМ.

Взятый для реакции ДБМ был получен этерификацией малеинового ангидрида бутиловым спиртом в присутствии H_2SO_4 как катализатора. Температура кипения эфира равна 270°, n_{20} 1,4449. Использованный ВА имел т. кип. 73°, n_{20} 1,3958.

Инициатор сополимеризации – персульфат калия (0,5 вес.-%). В качестве ПАВ использовали проксанол и оксиэтилцеллюзу (5,4 вес.-%). Количество воды составляло 96% от веса масляной фазы.

На рис. 1 представлены изменения концентрации ВА и ДБМ в зависимости от времени реакции для различных значений исходной мольной доли этих компонентов. Как видно из рис. 1, б, ДБМ начинает расходоваться после индукционного периода, равного 10–15 мин., в то время как ВА реагирует уже через 3–5 мин. после начала реакции, вызванной добавлением инициатора. После индукционного периода мономеры реагируют с практически постоянной скоростью, увеличение скорости со временем имеет место только для вхождения в цепь ВА в тех случаях, когда исходная мольная доля ВА в смеси мономеров >0,75.

Сравнивая скорости вхождения мономеров в сополимерную цепь (рис. 2), можно судить о том, что в тех случаях, когда мольная доля ДБМ в исходной смеси мономеров $M_2 > 0,4$, количество молей малеината в полимере больше количества молей ВА и, следовательно, в сополимере существуют блоки, составленные одними малеинатными молекулами.

Зависимость «мгновенной» мольной доли ДБМ в полимере m_2 от его мольного содержания в реакционной смеси M_2 показана на рис. 3. Отсутствие значений m_2 при $M_2 = 1$ объясняется тем, что чистый ДБМ не образует полимеров; это согласуется с литературными данными о неспособности α,β -дизамещенных олефинов к гомополимеризации.

Практически при всех значениях $M_2 < 1$ мольная доля малеината в полимере больше мольной доли малеината в реакционной смеси. Из общей зависимости выпадают точки (они расположены в нижней части рис. 3), в которых при различных значениях M_2 , m_2 остается меньше 0,05. Все эти точки получены в начальный период реакции, когда общая конверсия не превышает 5–10%.

На рис. 4 показано изменение мольной доли малеината в полимере со временем реакции; экстремальный характер кривой связан, очевидно, с большей, чем у ВА, величиной индукционного периода. Наличие у ДБМ большего по сравнению с ВА индукционного периода можно объяснить различиями в реакции инициирования этих двух мономеров. Причиной этому могла бы быть различная растворимость мономеров. Растворимость в воде ВА примерно на два порядка выше, чем у ДБМ. Из этого следует, что в водной фазе реакция водорастворимого инициатора более вероятна с ВА, чем с ДБМ.

Если бы причина крылась только в топографии инициирования, то блочная полимеризация этой пары осуществлялась бы с равными индукционными периодами для обоих мономеров. Однако для блочной полимеризации M_2 в начальный период реакции также близко к нулю.

Другим объяснением тому, что в начальный период реакции мольная доля ДБМ в полимере близка к нулю, а также тому, что без добавления

c , моль/100 г эмульсии

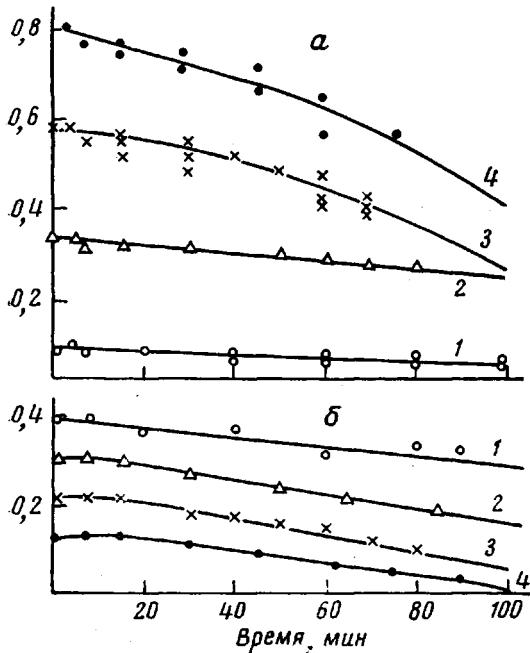


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость концентрации непрореагированного ВА (а) и ДБМ (б) от времени реакции:

а — исходная мольная доля ВА (M_1^0) равна 0,1 (1),
0,53 (2), 0,72 (3) и 0,86 (4); б — то же для ДБМ
(M_2^0) — 0,9 (1), 0,47 (2), 0,28 (3) и 0,14 (4)

Рис. 2. Зависимость скорости встраивания в сополимер ВА (1) и ДБМ (2) от исходной мольной доли ДБМ

винилацетата ДБМ не способен к образованию полимера, может явиться избирательность по отношению к инициирующим агентам. Так, радикалы персульфата калия неспособны инициировать мономер ДБМ, возможно, вследствие эффективного отрицательного заряда на атомах кислорода, окружающих атом кислорода, который несет неспаренный электрон. В этом случае к стерическим трудностям атаки α,β -дизамещенного олефина добавляются электростатические трудности приближения к карбонильным группам.

После накопления в системе радикалов ВА присоединение мономера ДБМ к радикалам становится возможным; более того, как следует из экспериментальных данных, в системах, где $M_2 > 0,4$, становится возможным рост цепи за счет присоединения мономера ДБМ к длинноцепной молекуле с радикалом ДБМ на конце.

В работе была исследована возможность встраивания в цепь ДБМ с помощью других α -замещенных олефинов, например, стирола и ММА. Попытки получить сополимер этих мономеров с ДБМ показали, что и через 1,5 часа после добавления инициатора ДБМ, если и вступал в реакцию, то в количествах, находящихся в области ошибки хроматографических ис-

v , моль/мин

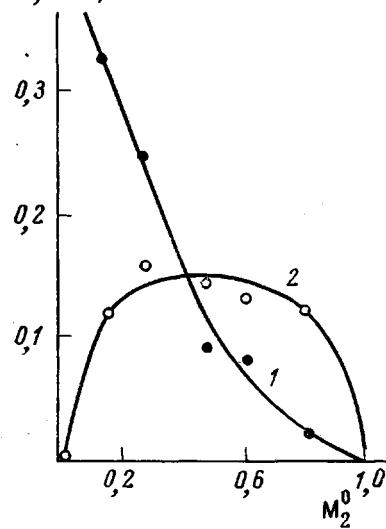


Рис. 2

следований, в то время как α -замещенные олефины полимеризовались за это время до конверсии 80–90 %. Это, вероятно, можно объяснить тем, что радикалы ВА имеют время жизни на два порядка меньше, чем время жизни радикалов стирола и ММА [3], а скорость гомополимеризации у ВА значительно ниже.

Константы сополимеризации, рассчитанные на ЕС-1020, по данным рис. 3, равны: $r_1 = 0,32$; $r_2 = 0,71$.

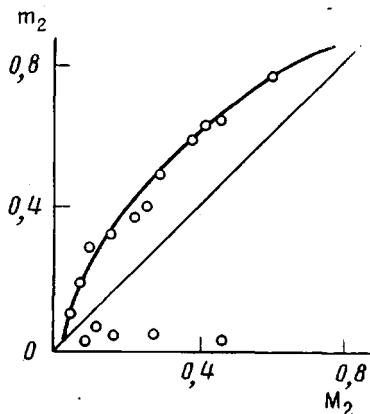


Рис. 3. Зависимость «мгновенного» состава сополимера m_2 от состава смеси мономеров M_2

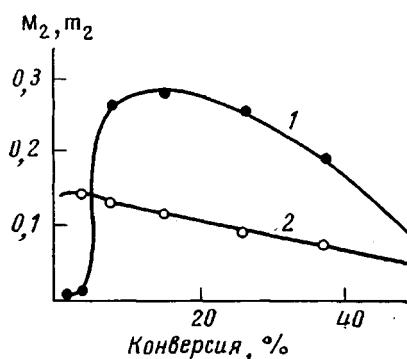


Рис. 4. Зависимость «мгновенного» состава сополимера (1) и состава исходной смеси мономеров (2) от конверсии при $M_2^0 = 0,14$

Если проанализировать литературные данные по величине M_2 для диметил- и диэтилмалеинатов в их реакциях с ВА, то величина r_2 для ДБМ должна бы быть значительно ниже, чем 0,7. Однако следует отметить, что в работах [1, 2] авторы определяли константы сополимеризации, исследуя состав полимера, полученного при низкой конверсии, а именно в этой области доля малеината в полимере аномально низка.

Новомосковский филиал
Московского химико-технологического
института им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
12 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Yamada, Y. Takase, Chem. Abstrs, 55, 24100d, 1961.
2. C. H. Ушаков, С. П. Митсенгендлер, Б. М. Полецкина, Ж. прикл. химии, 23, 512, 1950.
3. G. J. M. Ley, G. Schneider, D. O. Hummel, J. Polymer Sci., C 27, 119, 1969.

УДК 541(64+127):542.952:547.781

КИНЕТИКА ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1-ВИНИЛИМИДАЗОЛА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ

Скушиникова А. И., Домнина Е. С., Скворцова Г. Г.

Полимеры и сополимеры на основе винилимидазолов являются перспективными для изыскания среди них эффективных ионообменных смол [1] и физиологически активных препаратов [2]. Ранее мы сообщали о ра-