

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Докл. АН СССР, 114, 1005, 1957.
2. К. А. Андрианов, В. А. Одинец, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 962.
3. В. Т. Быков, Т. П. Авилова, Н. П. Шапкин, Высокомолек. соед., 512, 724, 1970.
4. В. П. Маринин, Кандидатская диссертация, Владивосток, Дальневосточный гос. ун-т, 1971.
5. А. И. Петрашко, К. А. Андрианов, Высокомолек. соед., 8, 1505, 1964.
6. J. W. Mellor, A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, London — New York — Toronto, 1930, p. 269.
7. А. Б. Шнейдер, Химия и технология полимеров, 1966, 17.

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ УПАКОВКИ МОЛЕКУЛ В СЛОЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА НА МИКРОБЛОЧНОСТЬ СОПОЛИМЕРА ПРИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Шапиро Ю. Е., Швецов О. К., Дозорова Н. П.,
Ериков А. А.

Согласно теории эмульсионной полимеризации, разработанной Медведевым с сотр. [1], реакция протекает на поверхности латексной частицы, а не внутри ее. Оудиан не исключает возможности одновременного протекания процесса как в объеме, так и на поверхности частиц [2]. На основании имеющегося в настоящее время экспериментального материала [3] данная концепция является наиболее приемлемой для полимеризации (сополимеризации) полярных мономеров. Это позволило нам предположить [4], что плотность упаковки молекул в слое ПАВ на поверхности латексных частиц должна влиять на формирование полимерной цепи при эмульсионной сополимеризации. В этой работе было показано, что, комбинируя в мицеллах ПАВ соотношение алкилсульфоната (C_{15}) натрия (АСН) и абиетата калия (АК), можно получить мицеллы с различной плотностью упаковки, обусловленной способностью молекул ПАВ образовывать ассоциаты типа кластеров. Максимальная плотность упаковки ПАВ соответствовала мольному соотношению АК : АСН = 2 : 1 при 10°.

Для оценки влияния плотности упаковки ПАВ на микроблоочность сополимеров, полученных низкотемпературной (10°) эмульсионной полимеризацией, были получены сополимеры изопрена (I) и акрилонитрила (А) (СКИН) с использованием 0,1 M растворов смесей АСН и АК различного состава, что соответствовало практически полному адсорбционному покрытию растущих латексных частиц. Для исключения влияния изменения интегрального состава сополимера на интерпретацию результатов синтез проводили с использованием исходного соотношения мономеров, близкого к азеотропическому (38 мол. % акрилонитрила, СКИН-38). Соотношение мономеры — водная фаза составляло 1:1,8, суммарная конверсия мономеров ~50%. Молекулярная масса сополимеров ~2500. Микроструктуру сополимеров изучали методом ЯМР-спектроскопии со сдвигющим реагентом аналогично тому, как это было выполнено нами для сополимеров бутадиена и акрилонитрила [5]. Спектры ЯМР¹Н снимали при 25° на спектрометре BS-487C «Tesla» с рабочей частотой 80 МГц. В качестве внутреннего стандарта использовали гексаметилдисилоксан. Сополимеры готовили в виде 10%-ных растворов в CCl_4 . Отношение Eu(fod)₃: сополимер варьировали от 0,1 до 1,0 по весу. Величина индуцированного параметрического сдвига метильных, метиленовых и виниленовых сигналов различных триад убывала в рядах AAA>AAI>IAI, AIA>AII>III (рис. 1). Таким образом, применение сдвигующего реагента позволяет селективно сдвинуть в спектре первоначально наложенные сигналы триад и по значениям интегральных интенсивностей определить их количе-

ственное содержание в сополимере. Данные по триадному составу СКИН, полученные с помощью предложенного метода, хорошо согласуются с результатами спектроскопии на ядрах ^{13}C [6].

На рис. 2 приведены зависимости полуширины $\Delta\nu_{\text{h}}$ сигнала от метиленовых групп $(\text{CH}_2)_n$ смеси ПАВ от содержания АК [4], отражающей плотность упаковки молекул в слое ПАВ частиц и триадного состава сопо-

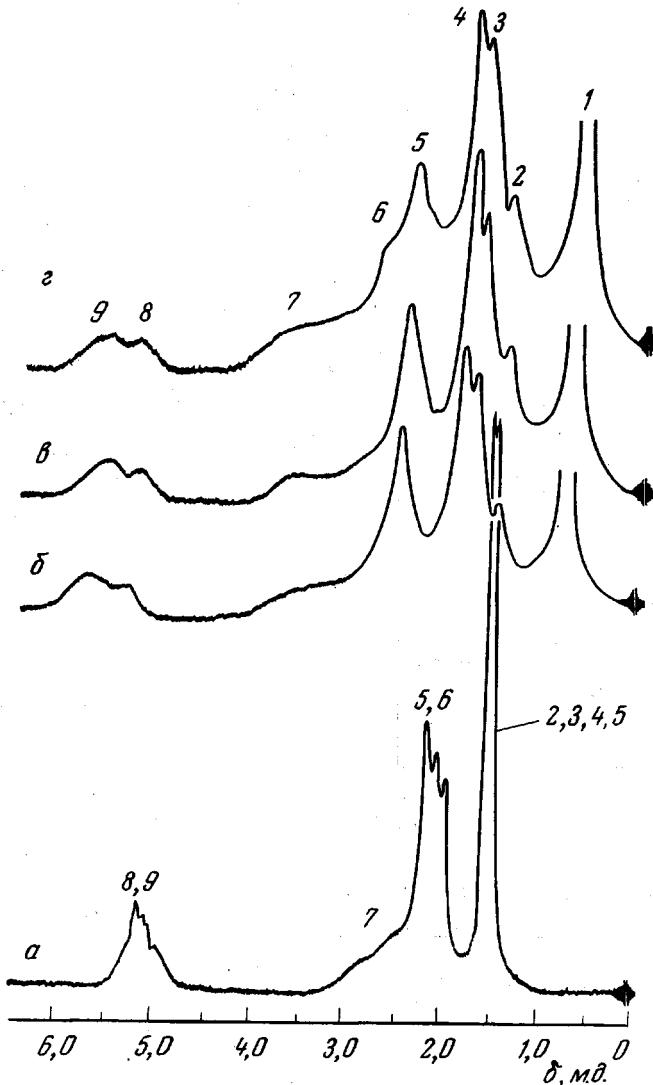


Рис. 1. Спектры ЯМР- H 0,1 M растворов СКИН-38 в CCl_4 , полученных в эмульсии при соотношении АК : АСН = 1 : 0 (α, β); 2 : 1 (γ); 0 : 1 (δ); δ — с добавлением $\text{Eu}(\text{fod})_3$ в весовом соотношении к сополимеру 0,6 : 1,0

Отнесение сигналов: 1 — $\text{Eu}(\text{fod})_3$; 2 — $\text{CH}_3 - \text{III}$; 3 — $\text{CH}_2 - \text{IAI}$; 4 — $\text{CH}_3 - \text{IIA}$; 5 — $\text{CH}_3 - \text{IAA}$, $-\text{CH}_2 - \text{IIA}$, III ; 6 — $\text{CH}_2 - \text{IAA}$, AAI ; 7 — $\text{CH} - \text{A}$; 8 — $\text{CH} - \text{IIA}$; 9 — $\text{CH} - \text{IAA}$.

лимеров, полученных с использованием различных соотношений АК : АСН в качестве эмульгатора. Увеличение плотности упаковки молекул ПАВ на поверхности частиц сопровождается значительным возрастанием содержания блочных триад ААА (кривая 5) и в меньшей степени III (кривая 7) и IIА (кривая 4), а также уменьшением содержания триад чередо-

вания IAI (кривая 3) и AIA (кривая 1). В процентном отношении наиболее сильное влияние стабильность слоя ПАВ оказывает на микроблочность по звеньям акрилонитрила. Это дает возможность дискриминировать преимущественные зоны протекания полимеризации полярного (A) и гидрофобного (I) мономеров. Несмотря на то, что слой ПАВ данных детергентов сравнительно лабилен [4], стабилизация слоя за счет образования ассоциатов по сравнению с индивидуальными ПАВ способствует стабилизации штерновского слоя на поверхности частиц. Вследствие этого и возможно увеличение концентрации акрилонитрила в их полярной зоне; по-видимому, в той же мере объем частиц обогащен изопреном. Естественно, реакция эмульсионной сополимеризации мономеров различной природы может протекать в слое ПАВ, поверхностной зоне [3] и в объеме частицы. Однако вследствие стабилизации штерновского слоя увеличивается вероятность блок-сополимеризации акрилонитрила, сопровождающаяся уменьшением альтернантности сополимера.

Содержание акрилонитрила в полученных сополимерах при различном составе мицелл ПАВ не зависит от соотношения АСН и АК. Следовательно, состав смеси эмульгаторов в данном случае не оказывает влияния на процесс массопереноса мономеров в частицы.

Статистическая обработка данных по микроструктуре сополимеров показала, что СКИН, полученные эмульсионной сополимеризацией, подчиняются статистике Маркова первого порядка, учитывающей при росте цепи влияние на присоединяющийся мономер типа концевой диады: AA, II — изо(*i*)-, или AI, IA — синдиотактической (*s*). Условные

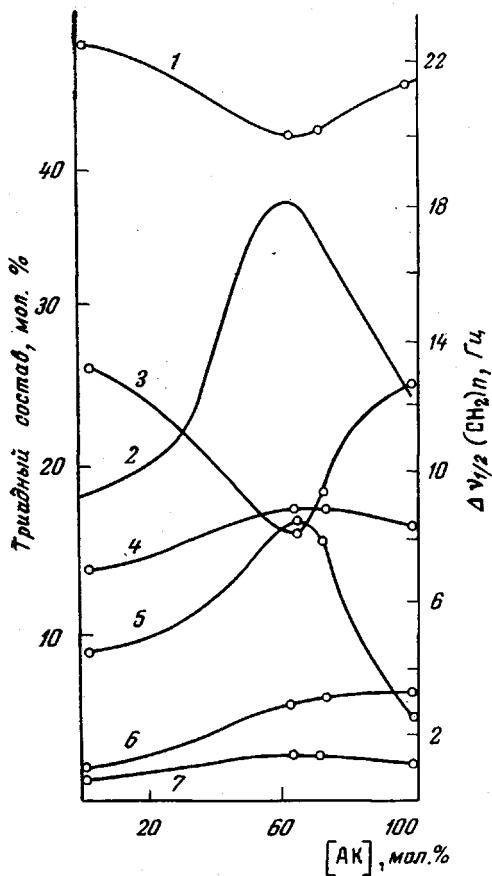


Рис. 2. Зависимость содержания триад в сополимерах, полученных с использованием ПАВ из АК и АСН: 1 — AIA, 3 — IAI, 4 — IIА, 5 — AAA, 6 — IAA, 7 — III и полуширинны $\Delta \nu_{1/2}$ сигнала $(\text{CH}_2)_n$ в спектре ЯМР ^1H смешанных мицелл (2) от содержания АК

вероятности $P_{i/s}$, $P_{s/i}$, $P_{i/i}$, $P_{s/s}$, а также коэффициенты устойчивости роста цепи ρ и среднечисленные длины изо(\bar{n}_i)- и синдиотактических последовательностей (\bar{n}_s), вычисленные по известным соотношениям [7], для СКИН-38, полученных при различных составах матрицы ПАВ, приведены в таблице. Там же для сравнения приведены данные для полученного в 33%-ном растворе мономеров в толуоле СКИН-28, микроструктура которого подчиняется статистике Бернулли.

Сопоставление данных показывает, что наличие слоя ПАВ в эмульсионной полимеризации способствует увеличению длины блочных (\bar{n}_i) и уменьшению длины чередующихся участков цепи (\bar{n}_s) по сравнению с сополимером, полученным растворной полимеризацией в тем большей степени, чем плотнее и стабильнее слой ПАВ. Кроме того, из приведенных

Зависимость условных вероятностей, коэффициента устойчивости и среднечисленных длин изо- и синдиотактических последовательностей от состава полимеризационной матрицы ПАВ

Параметр	Эмульсионная полимеризация СКИН-38				Растворная полимеризация (СКИН-28)	
	мольное соотношение АК : АСН					
	0 : 1	2 : 1	2,5 : 1	1 : 0		
$P_{i/s}$	0,436	0,377	0,404	0,615	0,622	
$P_{s/i}$	0,096	0,165	0,161	0,139	0,365	
$P_{s/s}$	0,904	0,835	0,839	0,861	0,635	
$P_{i/i}$	0,564	0,623	0,596	0,385	0,378	
ρ	1,88	1,84	1,77	1,33	1,01	
\bar{n}_i	2,3	2,7	2,5	1,6	1,6	
\bar{n}_s	10,4	6,1	6,2	7,2	2,7	
$P_{i/s} + P_{s/i}$	<1	<1	<1	<1	1	
[A], мол. доли *	0,372	0,380	0,377	0,377	0,270	

* Содержание акрилонитрила в сополимерах определено по данным ЯМР¹Н.

результатов следует, что данные эмульсионной полимеризации нельзя использовать для оценки констант сополимеризации мономеров, поскольку общепринятая схема Майо-Льюиса соответствует статистике Бернулли.

Ярославский политехнический институт

Поступила в редакцию
6 IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Шейнкер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 97, 111, 1954; С. С. Медведев, Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», 1968, стр. 5.
2. Дж. Оудиан, Основы химии полимеров, «Мир», 1974, стр. 256, 271.
3. M. R. Grancio, D. Williams, J. Polymer Sci., 8, A-1, 2617, 1970; D. Williams, J. Europ. lastiks, 3, 187, 1971.
4. Ю. Е. Шапиро, О. К. Швецов, Н. П. Дозорова, А. А. Ершов, Коллоидн. ж., 38, 943, 1976.
5. Н. П. Дозорова, Ю. Е. Шапиро, Н. Д. Захаров, Химия и химич. технол., 20, 274, 1977.
6. Ю. Е. Шапиро, О. К. Швецов, Б. Ф. Уставщикова, Высокомолек. соед., Б19, 736, 1976.
7. Ф. А. Бови, ЯМР высокого разрешения макромолекул, «Химия», 1977, стр. 164.

УДК 541(64+14)

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ТВЕРДОЙ ДОНОРНО-АКЦЕНТОРНОЙ СИСТЕМЕ

Долотов С. М., Герасимов Г. Н., Абкин А. Д.

Процессы низкотемпературной полимеризации твердых веществ привлекают сейчас особое внимание, поскольку они не укладываются в рамки классических представлений о химических превращениях молекул в конденсированной фазе [1, 2]. Развивая работы в этой области, мы впервые провели исследование низкотемпературной полимеризации твердых донорно-акцепторных систем в условиях, исключающих тепловое перемещение молекул.