

**СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ВОДОРАСТВОРНЫХ
ПЕРОКСИДИРОВАННЫХ СОПОЛИМЕРОВ
2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА**

Воронов С. А., Пучин В. А., Киселев Е. М.

В предыдущих работах [1, 2] показано, что методом радикальной сополимеризации перекисных мономеров с винильными и диеновыми можно получать гидрофобные бинарные и тройные пероксидированные сополимеры. Такого типа активные сополимеры представляют интерес как макроинициаторы и модификаторы полимеров [3].

В настоящей работе поставлена задача синтезировать разнозвенные полиреакционноспособные водорастворимые сополимеры, содержащие в структуре перекисные связи и гетероциклы пиридина.

Перекисный мономер — диметилвинилэтинилметилтрет.бутилперекись (ВЭП) получали по известному способу [4] и после очистки его константы совпадали с литературными. 2-Метил-5-винилпиридин (МВП) дважды перегоняли в вакууме, в атмосфере аргона и использовали свежеперегнанным: $d_4^{25}=0,9522$ (лит. данные 0,9521), $n_D^{20}=1,5454$ (лит. данные 1,5454). Перекись бензоила (ПБ) содержала основного продукта 99,7%. Сополимеризацию ВЭП и МВП проводили в массе, при различных температурах, в присутствии $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л ПБ. Глубину полимеризации определяли дилатометрическим и гравиметрическим методами. Содержание звеньев ВЭП и МВП в полимерах рассчитывали по данным элементного анализа. Характеристическую вязкость $[\eta]$ полимеров определяли вискосиметрически, в бензole, при 25°. ИК-спектры снимали на спектрометре ИКС-14 в виде пленок из растворов на призмах NaCl и LiF; для водных растворов применяли флюоритовые окошки. Константы сополимеризации находили по методу Майо-Льюиса с применением уравнения состава сополимера в интегральной форме [5]. Поверхностное натяжение водных растворов пероксидированных функциональных сополимеров определяли на приборе Дю-Ни по методу отрыва кольца [6].

Пероксидированные функциональные сополимеры МВП представляют собой новый тип полифункциональных реакционноспособных соединений; наличие в структуре заданного количества полярных пиридиновых группировок обусловливает водорастворимость, а присутствие $-O-O-$ связей позволяет рассматривать их как потенциальные генераторы свободных радикалов. Такие разнозвенные сополимеры представляют практический интерес, так как могут быть использованы в качестве структурирующих агентов водорастворимых пленкообразователей, а также как оригинальные поверхности-активные вещества, обладающие инициирующим действием.

Результаты сополимеризации ВЭП с МВП при 70° и характеристика полученных пероксидированных сополимеров приведены в табл. 1. Видно,

Таблица 1
**Характеристика сополимеризации ВЭП (M_1) с МВП (M_2)
и пероксидированных сополимеров**

M_1	M_2	Состав мономерной смеси, мол. %	Время полимеризации, часы	$v \cdot 10^4$, моль/л·сек	Конверсия, %	Содержание звеньев в сополимере, мол. %		$[\eta]$, д.л./с, бензол, 25°
						m_1	m_2	
6,8	93,2		3,0	4,8	11,6	15,3	84,7	0,21
17,9	82,1		4,0	4,1	13,5	22,1	17,9	0,16
39,5	60,5		3,5	4,0	12,0	57,7	42,3	0,11
66,2	33,8		11,2	3,6	32,0	77,8	22,2	0,09
85,5	14,5		13,5	2,6	30,1	89,5	10,5	0,08

что с увеличением мольной доли ВЭП в исходной смеси мономеров скорость сополимеризации закономерно падает и одновременно отмечается снижение характеристической вязкости сополимеров. Это, очевидно, связано с высоким значением констант обрыва и передачи цепи за счет перекисного мономера [7]. Кроме того, видно, что МВП менее активен, чем ВЭП, по отношению к обоим типам растущих макrorадикалов и образующийся сополимер обогащен на начальных стадиях процесса звеньями ВЭП при любом соотношении мономеров в исходной смеси. По данным табл. 1 вычислены значения относительных активностей ВЭП и МВП, которые соот-

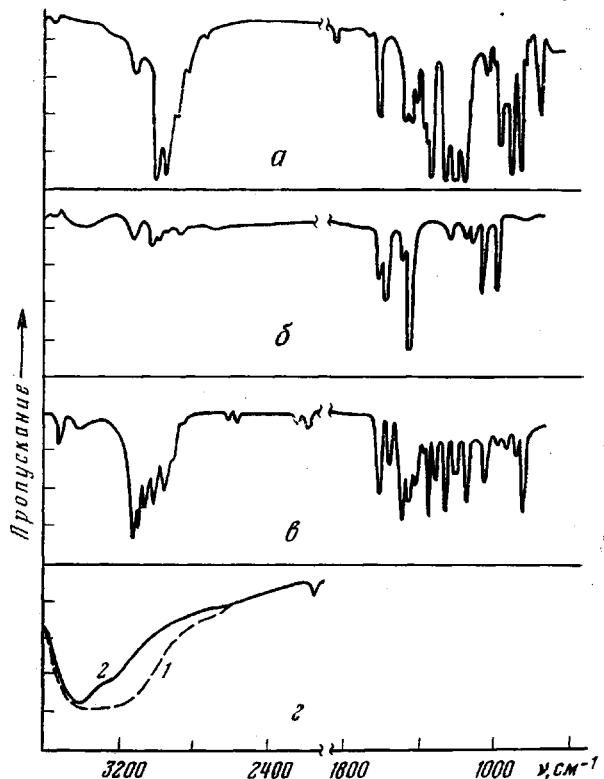


Рис. 1. ИК-спектры:
 a — ВЭП; b — МВП; c — сополимер состава $m_1 : m_2 = 37,6 : 62,4$ мол.%; d — 1,0%-ный водный раствор сополимера состава $m_1 : m_2 = 10,6 : 89,4$ (1 — кислая среда; 2 — щелочная среда после добавления раствора щелочи до точки помутнения)

ветственно составили $r_1 = 1,21 \pm 0,05$ и $r_2 = 0,57 \pm 0,04$. Используя известные величины Q и e для ВЭП M_1 и МВП M_2 [8, 9] по уравнениям Алфрея-Прайса рассчитаны константы сополимеризации: $r_1 = 1,48$ и $r_2 = 0,65$. Видно, что экспериментально найденные и рассчитанные значения относительных активностей удовлетворительно согласуются между собой. Произведение констант указывает на то, что процесс может быть отнесен к «идеальной» сополимеризации.

Строение синтезированных сополимеров подтверждено данными ИК-спектроскопии (рис. 1). Из рис. 1 следует, что наличие винильной группы в молекуле ВЭП подтверждается присутствием в спектре a интенсивных полос поглощения с частотами 920 и $1613 - 1614 \text{ см}^{-1}$. Частот колебаний, характерных для ацетиленовой связи ВЭП, не обнаружено, что согласуется с данными работы [10]. Частоты 1606 и 1585 см^{-1} отнесены к колебаниям двойных связей в гетероцикле МВП (рис. 1, б). Из сравнения

спектров (рис. 1, а–в) следует, что полосы поглощения, характерные для функциональных групп мономеров, проявляются и в сополимерах, сохраняя при этом свое положение. Кроме того, в отличие от мономеров в сополимерах проявляется частота в области 2200 cm^{-1} , которая относится к колебаниям тройной связи. Вместе с тем полосы поглощения, отнесенные к колебаниям винильной группы, в спектрах полимеров отсутствуют; это указывает на то, что сополимеризация ВЭП с МВП протекает селективно по двойной связи с сохранением тройной в структуре полимера. Характерно, что в ИК-спектрах водных растворов сополимеров в кислой среде (рис. 1, г, кривая 1) наблюдается широкий пик поглощения с максимумом при 3415 cm^{-1} , который может быть отнесен к связи N–H. В пользу этого предположения свидетельствует то, что при подщелачивании раствора наблюдается заметное сужение пика поглощения при сохранении положения

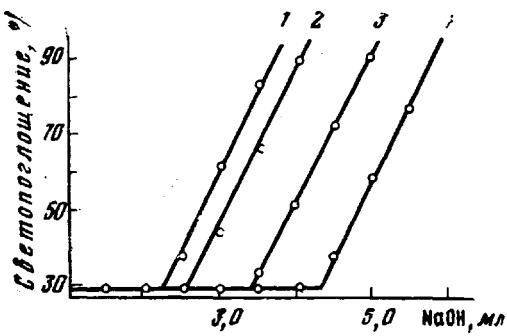


Рис. 2

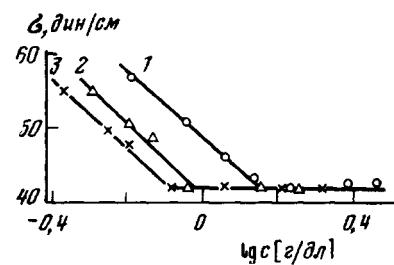


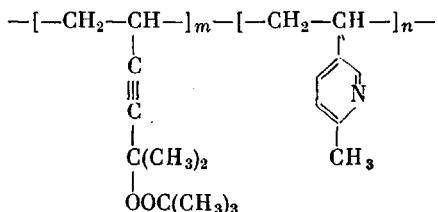
Рис. 3

Рис. 2. Зависимость светопоглощения 0,12%-ных кислых водных растворов сополимеров (исходный объем 40 мл) МВП состава $m_1 : m_2$, мол. %: 1 – 36,0 : 64,0; 2 – 34,8 : 65,2; 3 – 31,5 : 68,5; 4 – 26,0 : 74,0 от содержания NaOH

Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения водных растворов перекисных сополимеров МВП, состава $m_1 : m_2$, мол. %: 1 – 22,0 : 78,0; 2 – 31,5 : 68,5; 3 – 36,0 : 64,0 от логарифма концентрации сополимера при pH 2,0 и 20°

максимума (рис. 1, г, кривая 2), что, вероятно, связано с частичной нейтрализацией связей N–H.

На основании изложенных данных строение пероксидированных сополимеров МВП может быть представлено как



Известно [11], что наличие в макромолекулах полимера звеньев 2-метил-5-винилпиридинийхлорида (МВПХ) способствует его растворимости в воде. Для придания водорастворимости пероксидированным сополимерам на основе МВП, последние растворяли в воде при добавлении эквимолекулярного по отношению к звеньям МВП количества концентрированной HCl. Затем, на нефелометре-калориметре ЛМФ-69 при постепенном добавлении в водные растворы МВПХ 0,1 н. раствора NaOH были определены точки помутнения, с учетом времени необходимого для установления равновесного состояния. Из экспериментальных данных (рис. 2) легко рассчитать [11], что отношение звеньев перекисного мономера к звеньям

МВПХ при котором сополимер сохраняет водорастворимость, составляет в среднем 1,24. Таким образом, граница растворимости пероксидированных сополимеров МВП в кислых водных растворах приходится на содержание в сополимере 55,4 мол.% МВП. Вместе с тем благодаря содержанию $-O-O-$ групп такие соединения могут инициировать различные радикально-цепные реакции в водных растворах. В табл. 2 приведены данные по

Таблица 2

Полимеризация акриловой кислоты в присутствии пероксидированных сополимеров МВП в водном растворе (соотношение 1:3) при 70° и pH 0,3

Состав сополимера, мол. %		HCl *, г	[ВЭП] · 10 ² , моль/л	Количество сополимера в растворе, вес. %	Время полимеризации, мин.	Конверсия, %	Скорость полимеризации $v \cdot 10^2$, моль/л·сек
m_1	m_2						
22,1	77,9	0,021	3,0	2,10	75,0	90,0	5,95
22,1	77,9	0,021	2,5	1,82	75,0	84,0	5,55
22,1	77,9	0,021	0,5	0,36	75,0	69,0	4,56
0,0	0,0	0,021	0,0	0,0	75,0	15,0	0,99

* В пересчете на 100%-ное вещество.

полимеризации акриловой кислоты в водном растворе, в присутствии переменных количеств сополимеров на основе МВПХ. Видно, что перекисные сополимеры МВП инициируют полимеризацию в кислом водном растворе и с увеличением перекисных групп в системе скорость полимеризации симметрично возрастает. Наряду с этим новые соединения являются поверхностно-активными веществами. Видно (рис. 3), что они понижают поверхностное натяжение воды, причем зависимость поверхностного натяжения от логарифма концентрации сополимера в растворе подчиняется обычным закономерностям, характерным для коллоидных поверхностно-активных веществ, и на кривых наблюдается четкий излом, который по аналогии с критической концентрацией мицеллообразования ККМ в растворах типичных поверхностно-активных веществ можно отнести к ККМ сополимеров на основе МВП. Гидрофильно-липофильный баланс, рассчитанный по методике работы [12], с учетом мольного соотношения функциональных групп, лежит в интервале 14–22.

Таким образом, полученные новые разновидные полиреакционноспособные сополимеры способны проявлять одновременно две функции — перекисных инициаторов и поверхностно-активных веществ.

Львовский политехнический институт

Поступила в редакцию
27 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Пучин, С. А. Воронов, Ю. А. Ластухин, Л. П. Мамчур, Высокомолек. соед., Б18, 225, 1976.
2. В. А. Пучин, Р. В. Узина, С. А. Воронов, М. С. Достян, В. С. Токарев, Ю. А. Ластухин, А. С. Заиченко, З. Г. Усова, Авт. свид. № 565043, 1975, Бюлл. изобретений, 1977, № 26, стр. 49.
3. В. А. Пучин, С. А. Воронов, Ю. А. Ластухин, С. П. Прокопчук, Высокомолек. соед., А18, 107, 1976.
4. Т. И. Юрженко, М. Р. Виленская, Э. И. Хугорской, Ж. органич. химии, 2, 1161, 1966.
5. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953, стр. 19.
6. Практикум по коллоидной химии, под ред. Р. Э. Неймана, «Высшая школа», 1972, стр. 175.

7. В. А. Пучин, М. С. Британ, С. А. Воронов, Л. Я. Сказина, Л. П. Мамчур, Л. А. Кончик, Высокомолек. соед., Б16, 178, 1974.
 8. С. А. Воронов, В. А. Пучин, В. С. Токарев, Ю. А. Ластухин, Высокомолек. соед., Б19, 18, 1977.
 9. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971, стр. 609.
 10. J. H. Wotiz, F. A. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 71, 3441, 1949.
 11. В. В. Верхоланцев, Водные краски на основе синтетических полимеров, «Химия», 1968, стр. 47.
 12. И. А. Грицкова, Р. М. Панич, С. С. Воюцкий, Успехи химии, 35, 2007, 1966.
-

УДК 541.64:539.2

КОНФОРМАЦИОННАЯ СТРУКТУРА ПОЛИЭТИЛЕНА, ЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННОГО ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ

*Пахомов П. М., Цобкало Е. С., Корсуков В. Е.,
Новак И. И.*

В настоящее время имеется ряд исследований, в которых разработана методика получения образцов ПЭ с высокими значениями прочности и модуля [1–4]. Рекордные механические показатели ПЭ достигнуты в работе [1], где использовался метод формования волокон из слабоконцентрированного раствора полимера в ксиоле. Прочность ПЭ-волокна составляла $2950 \text{ мн}/\text{м}^2$, модуль упругости — $10^8 \text{ мн}/\text{м}^2$, разрывное удлинение — 3,6 %. Предполагается, что такие высокие показатели связаны с наличием значительного числа кристаллических образований с выпрямленными цепями. Напротив, количество дефектов в полимерной цепи — свернутых изомеров в аморфных областях, складок, «кинков» в кристаллических областях, которые увеличивают способность полимера к деформации, предполагается небольшим. Предполагаемые для высокомолекулярных образцов ПЭ структуры такие, как «шиш-кебаб» [1], кристаллиты на выпрямленных цепях [2], «каркасная модель» [4], по-видимому, отвечают указанному требованию. Авторами работы [5] было экспериментально показано, что отжиг ПЭ под давлением приводит к возникновению элементов структуры с выпрямленными цепями.

Задача настоящей работы заключалась в создании модельной структуры ПЭ с повышенным содержанием выпрямленных цепей, оценке конформационного состава различных образцов ПЭ и установлении связи между конформационным составом и макроскопическим модулем упругости ПЭ.

Степень свернутости цепей определяли по конформационному набору методом ИК-спектроскопии [6].

Объекты исследования — ПЭ высокой плотности с $\bar{M}_w = 5 \cdot 10^4; 10^5; 5 \cdot 10^5$ и разветвленный ПЭ низкой плотности с $\bar{M}_w = 2 \cdot 10^4$. Анализировали как ориентированные, так и неориентированные образцы. Исходные неориентированные образцы были в виде пленок толщиной от 100 до 300 $\mu\text{м}$, которые получали кристаллизацией из расплава как при атмосферном, так и при повышенном давлении $5 \cdot 10^8$ и $7 \cdot 10^8 \text{ Па}$. Установка для осуществления кристаллизации полимера под высоким давлением была аналогична описанной в работе [7].

Ориентированные пленки получали методом локального нагрева [8]. Для сравнения использовали также высокомодульные образцы, изготовленные методом экструзии расплава ПЭ под давлением около $1,9 \cdot 10^8 \text{ Па}$ через капилляр [2]. Прозрачные волокна диаметром 1,3–1,4 $\mu\text{м}$ имели модуль упругости $7 \cdot 10^4 \text{ мн}/\text{м}^2$. Для получения ИК-спектра с этих волокон, предварительно заливших пластикированной эпоксидной смолой, на микротоме делались срезы толщиной $150 \pm 5 \mu\text{м}$.

Запись спектров поглощения волокон и пленок проводили в поляризованном свете на спектрофотометрах UR-20 и DS-403G, снабженном микроскопической приставкой. Величины экстинкций (D/d) пропорциональны концентрации осцилляторов (в нашем случае концентрации поворотных изомеров) и, на основе закона Ламбер-