

в расчете на ненейтрализованные группы следующим образом:

$$\theta' = \frac{c_o - c_{\text{зф}}}{c_o - c_{\text{щ}}},$$

где $c_{\text{щ}}$ — концентрация добавочной щелочи.

Зависимости степени связывания кислотных групп от рН и степени нейтрализации ($\beta = c_{\text{щ}}/c_o$) для изученных поликомплексов (рисунок) свидетельствуют о существенных различиях в поведении комплексов на основе ПВТ и ПИПТ при повышенных рН. В случае комплексов ПИПТ θ и θ' одновременно уменьшаются с возрастанием рН и степени нейтрализации, в то время как в комплексах на основе ПВТ степень связывания в расчете на ненейтрализованные кислотные группы увеличивается при повышении рН, а значения θ — медленно уменьшаются. Эти факты указывают на то, что поликомплексы ПИПТ — ПВИ и ПИПТ — ПВАТ значительно менее устойчивы к нейтрализации кислотных групп, чем системы с участием ПВТ. Полученные результаты связаны, вероятно, не с различной кислотностью изучаемых поликислот, а с существенными различиями в их молекулярной массе. При этом в случае систем на основе ПИПТ уже при невысоких степенях нейтрализации способность макромолекул к комплексообразованию понижается, тогда как в системах с ПВТ даже при больших значениях β могут сохраняться неионизованные участки, достаточно длинные для кооперативного взаимодействия с полиоснованиями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Круглова В. А., Анненков В. В., Верещагин Л. И., Пащенко В. В., Казимировская В. Б., Москвитина Л. Т., Бойко Н. М., Мансурова Л. А., Скорнякова А. Б., Калмыков С. В. // Хим.-фармацевт. журн. 1987. № 2. С. 159.
2. Круглова В. А., Анненков В. В., Москвитина Л. Т., Бойко Н. М., Бузилова С. Р., Казимировская В. Б., Кижняев В. Н., Левина М. Н. // Хим.-фармацевт. журн. 1989. № 2. С. 195.
3. Нефедов Н. К., Касаикин В. А., Татарова Л. А., Ивлева Е. М., Ермакова Т. Г., Лопырев В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. № 6. С. 1418.
4. Полубенцев С. Н., Кижняев В. Н., Смирнов А. И. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. «Интерполимерные комплексы». Рига, 1989. С. 109.
5. Антипина А. Д., Барановский В. Ю., Паписов И. М., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 4. С. 941.

Иркутский государственный
университет

Поступила в редакцию
09.11.89

УДК 541.64:547.538.141

© 1990 г. Ф. Д. Агаев, Ч. А. Чалабиев

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА С 2,3-ДИХЛОРПРОПЕНОМ

Изучена радикальная сополимеризация 2,3-дихлорпропена со стиrolом в присутствии перекиси бензоила в массе. Определены константы сополимеризации, состав сополимера, некоторые его свойства в зависимости от соотношения исходных мономеров в смеси и концентрации инициатора.

Среди полимеров с реакционноспособными группами могут представлять интерес полимеры, содержащие функциональные группы, способные вступать в различные реакции с образованием структурированных и привитых сополимеров. Одним из методов синтеза таких полимеров является

реакция сополимеризации ненасыщенных галогенсодержащих мономеров с виниловыми мономерами.

Полимеризация и сополимеризация 2,3-дихлорпропена до сих пор мало изучены, хотя в литературе имеются работы по изучению сополимеризации аллиловых соединений с α -метилстиролом [1]. Однако авторам работы [1] не удалось выделить твердый сополимер, и были получены лишь жидкие олигомеры.

В настоящей работе рассматриваются некоторые результаты радикальной сополимеризации стирола с 2,3-дихлорпропеном.

2,3-дихлорпропен выделяли и очищали из побочных продуктов производства эпихлоргидрина (выход 75%); мономер имел следующие показатели: $T_{кип} = 77^\circ$; $n_D^{20} = 1,4380$; $d_4^{20} = 1,1818$, что соответствует литературным данным [2].

Стирол очищали согласно методике [3]. Гомополимеризацию 2,3-дихлорпропена и его сополимеризацию со стиролом проводили в ампулах в присутствии перекиси бензоила (очищенной переосаждением из метанола) при 60° и 10^{-3} мм рт. ст. Продукты сополимеризации высаждали метанолом и неоднократно переосаждали. ИК-спектры пленок сополимеров снимали на приборе UR-20. Турбидиметрическое титрование проводили на приборе ФЭК-56М. В результате сополимеризации 2,3-дихлорпропена со стиролом получили порошкообразные продукты, хорошо растворимые в ароматических углеводородах, CCl_4 , ацетоне и нерастворимые в спиртах и жидких предельных углеводородах.

В ИК-спектре сополимера были обнаружены полосы поглощения при 1600 , 1495 см^{-1} , характерные для валентных колебаний $-\text{C}-\text{C}-$ связей

Таблица 1

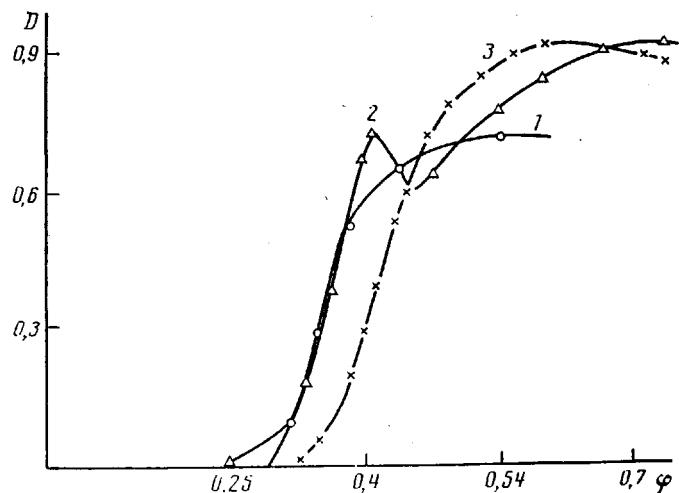
Влияние мольного соотношения мономеров на процесс сополимеризации
(Концентрация инициатора 0,5 вес.%, продолжительность полимеризации
24 ч, 60°)

Мольное соотношение стирол : 2,3-дихлорпропен	Содержание хлора в сополимере, вес. %	Состав сополимера по данным элементного анализа, вес. %		Характеристическая вязкость	Выход сополимера, вес. %
		стирол	2,3-дихлорпропен		
1 : 1	17,8	71,00	29,00	0,18	72
1 : 0,7	9,00	85,94	14,06	0,20	64,2
1 : 0,5	7,69	87,98	12,02	0,20	61,4
1 : 0,3	7,20	88,75	11,25	0,25	60,3
1 : 0,1	3,00	94,42	5,58	0,29	52,8

Таблица 2

Влияние концентрации перекиси бензоила на сополимеризацию стирола с 2,3-дихлорпропеном
(Мольное соотношение 1 : 1, продолжительность реакции 24 ч, 60°
 $T_{размягч} = 175-200^\circ$)

Концентрация перекиси бензоила, вес. %	Содержание хлора, вес. %	Состав сополимера, вес. %		Выход сополимера, вес. %
		стирол	2,3-дихлорпропен	
0,1	16,00	74,99	25,01	60,7
0,3	17,50	72,64	27,36	65,4
0,5	17,80	71,00	29,00	72,5
0,7	18,55	72,18	27,82	73,3
0,9	21,86	65,83	34,17	74,0



Кривые турбидиметрического титрования в координатах оптическая активность D – объемная доля осадителя φ . 1 – ПС; 2 – механическая смесь синтезированного сополимера с ПС; 3 – сополимер стирола с 2,3-дихлорпропеном

бензольного кольца. На наличие полистирольных фрагментов в полученных продуктах указывают также полосы поглощения 75, 760, 910, 3035, 3065, 3090 см^{-1} . Сравнение ИК-спектров 2,3-дихлорпропена и полученных продуктов показывают, что 2,3-дихлорпропен вступает в реакцию со стиролом. Наличие хлора в продуктах доказано элементным анализом (табл. 1 и 2). Сам 2,3-дихлорпропен в условиях сополимеризации не образует гомополимера, что подтверждается результатами турбидиметрического титрования (рисунок). Константы сополимеризации r_1 и r_2 , определенные по методу Майо – Льюиса для мономерной пары стирол (I) – 2,3-дихлорпропен (II), равны 3,0 и 0,036 соответственно.

Изучено влияние мольного соотношения исходной мономерной смеси, концентрации инициатора и продолжительности сополимеризации на выход, состав и характеристическую вязкость сополимеров. Полученные результаты приведены в табл. 1 и 2. Видно, что с увеличением мольного содержания 2,3-дихлорпропена в исходной смеси увеличивается его содержание в полученном сополимере и уменьшается характеристическая вязкость растворов сополимеров. Следовательно, содержание вводимого в состав сополимера 2,3-дихлорпропена при необходимости может регулироваться путем изменения мольного состава в исходной смеси. Из табл. 2 следует, что увеличение концентрации инициатора от 0,1 до 0,9 вес. % приводит к увеличению выхода сополимера от 60,7 до 74,0 вес. %. Интересно отметить, что повышение концентрации перекиси бензоила в реакционной смеси вызывает рост содержания 2,3-дихлорпропеновых звеньев в составе сополимера. Этому способствует также увеличение продолжительности реакции сополимеризации. Следует отметить, что полученные сополимеры по физико-химическим свойствам отличаются от ПС, полученного в аналогичных условиях. Так, например, температура размягчения этих сополимеров на 95° выше, чем температура размягчения ПС (табл. 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baldwin M. G., Samuel F., Reed J. R. // J. Polymer Sci. A-1. 1968. V. 6. № 9. P. 2827.
2. Samuel F., Reed J. R. // J. Polymer Sci. A-1. 1970. V. 8. № 12. P. 3557.
3. Harvielle R. L., Samuel F., Reed J. R. // J. Polymer Sci. A-1. 1970. V. 8. № 9. P. 2535.

4. Аскеров А. К., Агаев Ф. Д., Алиев А. Д. Исследование радикальной сополимеризации фенил- β -хлорвинилкетона с винилароматическими мономерами. Препринты Междунар. симп. по макромолекулярной химии, ЮПАК, 1979. Т. 15. С. 471.
 5. Юрьев А. П. Практикум по технологии полимеризации пластмасс. М., 1964. С. 24.

Институт хлорорганического синтеза
АН АзССР

Поступила в редакцию
20.12.89

УДК 541(515+64):542.952

© 1990 г. Ф. Р. Грищенко, З. В. Фальченко, Н. А. Бусько,
В. К. Грищенко

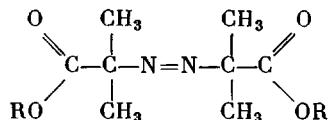
НОВЫЕ ИНИЦИATORЫ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Описаны свойства новых азоинициаторов радикальной полимеризации с гидразидными, гидразонными, оксиэтиламидными и аминоэтиламидными группами. Инициаторы использованы в термо- и фотоинициируемой полимеризации при синтезе высокомолекулярных соединений и олигомеров с концевыми реакционноспособными функциональными группами.

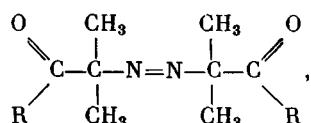
Азосоединения с функциональными группами – новый класс инициаторов радикальной полимеризации, перспективный для синтеза бифункциональных олигомеров на основе диеновых и винильных мономеров [1–9].

В настоящем сообщении описаны синтез и свойства инициаторов и олигомеров с реакционноспособными функциональными группами.

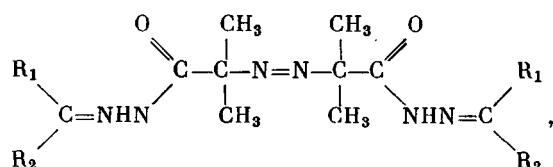
Из азоэфиров общей формулы



(R=алкил) при обработке их гидразином,monoэтаноламином,диаминомами синтезированы новые азоинициаторы радикальной полимеризации общей формулы



где R=NHNH₂, NH(CH₂)₂OH, NHCH(CH₃)CH₂NH₂. Обработкой 2,2'-азобис-изобутирогидразида (АИГ) различными альдегидами и кетонами в спиртовой среде при избытке карбонильного соединения получены азо-бис-изобутирогидразоны ацетальдегида (АГН-АА), ацетона (АГН-АЦ), метил-этилкетона (АГН-МЭК), циклогексанона (АГН-ЦГ) общей формулы



где R₁ и R₂=H, CH₃, C₂H₅, циклоалкил и др. Характеристики полученных соединений приведены в табл. 1.