

Каталитическая активность системы Fe^{3+} — ПЭИ, проявляющаяся в отношении обоих субстратов, вероятно, обусловлена, с одной стороны, строением комплекса, характеризующегося координационной ненасыщенностью комплексно связанного железа, а с другой — природой высокомолекулярного лиганда, который создает ряд дополнительных взаимодействий с субстратами, тем самым способствуя их эффективному распаду.

Выводы

1. Проведено изучение каталитических свойств комплексов полиэтиленимина и трехвалентного железа в реакции разложения перекиси водорода и гидроперекиси этила.
2. Установлено подчинение обеих реакций законам ферментативной кинетики. Определены элементарные константы и энергия активации реакций.
3. Найденные различия в константах скоростей объяснены с позиций связывания и активации молекул субстрата полимерной матрицей.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
29 IX 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Raley, F. Rust, W. Vaughan, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1336, 1948.
2. I. A. Popple, G. A. Segal, J. Chem. Phys., **43**, S136, 1965.
3. P. Jones, P. G. Perkins, Nature, **215**, 129, 1967.
4. P. Jones, A. Suggett, Biochem. J., **110**, 617, 1968.
5. А. Т. Капанчани, В. С. Пшежецкий, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, **190**, 853, 1970.

УДК 678-13:678.744

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВКИ АЦЕТОФЕНОНА И ТОЛУОЛА НА СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И МЕТИЛАКРИЛАТА В ЭМУЛЬСИЯХ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Л. В. Иванова, В. И. Шейченко, П. И. Зубов,
В. И. Елисеева, Н. И. Серая

Ранее [1, 2] было показано, что 33%-ные эмульсии сополимеров метилметакрилата (ММА) с метилакрилатом (МА) при добавлении ацетофенона и других органических жидкостей в количестве 10—40% приобретают свойство ярко выраженной тиксотропии, характеризуемой перепадом вязкости на 5 порядков в узком интервале напряжений. Интерпретация этого явления заслуживает внимания. В частности, интересно выяснить, можно ли рассматривать возникновение тиксотропных свойств как результат совмещения частиц полимера с добавкой, происходящего в дисперсионной водной среде. Хорошая растворимость сополимеров в жидкостях-добавках, установленная по данным светорассеяния [3], является некоторым косвенным указанием на возможность такого совмещения. Однако для получения прямых доказательств необходимы другие методы, в связи с чем был выбран метод ЯМР. Приводимые ниже результаты исследования указанных систем методом ЯМР свидетельствуют о качественном изменении частиц дисперсии под влиянием органической добавки, что может быть следствием совмещения частиц с органической жидкостью в водной дисперсионной среде.

Измерения ЯМР проведены на спектрометре С-60 на частоте 60 Мгц. На рис. 1 показаны спектры ЯМР для эмульсий сополимеров MMA и MA без добавки и с добавкой ацетофенона 40 вес. ч. на 100 вес. ч. эмульсии. Толуол, вводимый в эмульсию при синтезе, содержится во всех образцах из расчета 17% на исходную эмульсию. Спектр эмульсии 80 MMA : 20 MA (рис. 1, спектр 1) не содержит каких-либо линий сополимера, и полученные линии соответственно являются линиями: *a* — C₆H₅ кольца толуола,

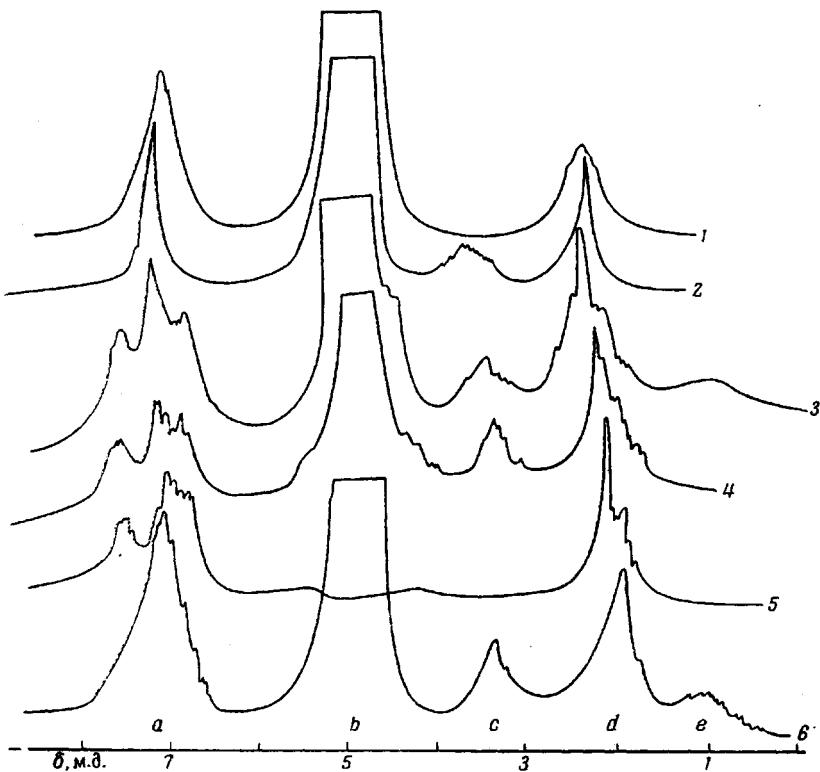


Рис. 1. ЯМР спектры водных эмульсий сополимеров MMA : MA с добавками толуола и ацетофенона, вес. ч.:

1 — (80 MMA : 20 MA) — 33, толуол — 17, вода — 50; 2 — (10 MMA : 90 MA) — 33, толуол — 17, вода — 50; 3 — (80 MMA : 20 MA) — 33, толуол — 17, вода — 50; ацетофенон — 40; 4 — (10 MMA : 90 MA) — 33, толуол — 17, вода — 50, ацетофенон — 40; 5 — толуол : ацетофенон = 2 : 5; 6 — (80 MMA : 20 MA) — 33, толуол — 57, вода — 50; *a* — *e* — см. текст

b — протонов воды и *d* — CH₃-группы толуола. Отсутствие сигналов от сополимера, содержащего 80% MMA, легко интерпретируется как следствие высокой жесткости полимера, сохраняемой ввиду того, что полимер не растворен до отдельных молекул, а представлен в виде дисперсных частиц. Учитывая, что амплитуда сигнала поглощения прямо пропорциональна корню квадратному из времени спин-спиновой релаксации *T*₂ [4]

$$v \simeq N \sqrt{T_2/T_1}$$

и что время *T*₂ сильно уменьшается с возрастанием жесткости полимерной системы [5], для таких достаточно жестких систем как пластифицированный 50% толуолом сополимер 80 MMA : 20 MA (рис. 2, кривая 1) видим, что сигнал резонанса находится ниже предела чувствительности спектрометра и поэтому не появляется на спектре. При увеличении гибкости полимера путем увеличения содержания эластичной компоненты MA (рис. 1, спектр 2)

среди прочих сигналов спектра наблюдается также и сигнал полимера в виде линии от $-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$ -группы [6].



Сигнал c на спектрах 2, 3, 4, 6 рис. 1, характеризуемый сдвигом порядка 3,4–3,7 м. д. (относительно тетраметилсилона), представляет собой сигнал указанной группы, который, как известно, возникает в отмеченной области, меняя свое расположение в пределах интервала химических сдвигов 3,1–3,7 м. д. в зависимости от химической природы растворителя, образующего внешнюю среду для полимерных молекул [6].

Спектр 5 на рис. 1 представляет собой смесь толуола и ацетофенона в соотношении 2 : 5. Спектр содержит характерные сигналы бензольного кольца и метильной группы толуола и ацетофенона и не содержит сигналов в области c , как на 2, 3, 4, 6 (рис. 1). Следовательно, сигнал c , не являясь результатом дополнительных смещений химического сдвига групп C_6H_5 и CH_3 толуола и ацетофенона под влиянием второго компонента, действительно представляет собой сигнал эфирной метильной группы сополимера. Появление сигнала сополимера на спектре 3 рис. 1 указывает на пластификацию сополимера ацетофеноном в водной среде.

Такая же пластификация частиц полимера органической жидкостью, приводящая к появлению сигнала ЯМР, имеет место и при введении в эмульсию дополнительного количества толуола: 40 вес. ч. на 100 вес. ч. эмульсии. На рис. 1 (спектр 6) показан спектр эмульсии полимера 80 MMA : 20 MA, содержащей на 33 вес. ч. полимера и 50 вес. ч. воды 57 вес. ч. толуола, где в области c также возникает сигнал эфирной метильной группы сополимера. На этом спектре в области e , так же как и на спектре 3 рис. 1, виден сигнал метильной группы, стоящей при углеродном атоме полимерной цепочки, со сдвигом порядка 1 м. д. [7].

Спектры 2 и 4 на рис. 1 относятся к 33%-ной эмульсии сополимера 10 MMA : 90 MA, состоящего в основном из эластичной компоненты — полиметилакрилата, и проявляющего поэтому сигнал c на спектре при первоначальной пластификации толуолом (спектр 2). При дополнительной пластификации эмульсии ацетофеноном (40 вес. ч. на 100 вес. ч. эмульсии) этот сигнал сужается [8] от полуширины 0,5 м. д. до 0,25 м. д. (спектр 4 на рис. 1).

Ввиду определенной зависимости появления или отсутствия сигналов ЯМР сополимеров от степени их эластичности или жесткости интересно сопоставить эти данные с механическими свойствами сополимеров MMA и MA, содержащих соответствующее количество пластификатора. Механические свойства рассматриваемых полимерных систем исследованы методом развития деформации сдвига при постоянном напряжении [9], и результаты представлены на рис. 2. Кривой 1, располагающейся вблизи оси абсцисс, показана деформируемость пластифицированного 50% толуола сополимера 80 MMA : 20 MA, которая, как видно, ничтожно мала и соответствует такой малой подвижности молекул, при которой сигнал ЯМР не наблюдается. Введение ацетофенона в соотношении, имеющем место в эмульсии (40 вес. ч. на 33 вес. ч. сополимера) создает весьма высокую деформируемость системы, представляемую кривой 4 (рис. 2), расположенной вблизи оси ординат. Подвижность молекул при этой степени пластификации обусловливает появление сигнала c на спектре 3 рис. 1.

Для другого сополимера, 10 MMA : 90 MA, сигнал ЯМР (c на спектрах 2 и 4 рис. 1) возникает в обоих случаях пластификации: 50% толуола и 50% толуола + 120% ацетофенона. Как видно из рис. 2, менее пластифицированный образец представлен кривой 3, расположенной вблизи кривой 4, и тоже показывает достаточно высокую деформируемость. Развитие сдвига во времени для 10 MMA : 90 MA, содержащего 50% толуола и 120% ацетофенона, обозначено на рис. 2 той же кривой 4. Деформационные характеристики обеих систем (10 MMA : 90 MA и 80 MMA : 20 MA) с равным

количеством пластификаторов, возможно, несколько отличаются друг от друга, однако различие находится внутри области разброса данных, обусловленной нестабильностью системы во время опыта в связи с испарением пластификатора, несмотря на применяемую защиту от испарения [9]. Роль испарения пластификатора и защиты от него во время опыта видна из того, что без применения защиты кривая 4 на рис. 2 снижается до кривой 2.

Еще одна система, содержащая 170% пластификатора (80 MMA : 20 MA + 170% толуола) имеет ту же деформационную кривую 4, что и две предыдущие.

Интересно отметить, что уровень кривой 1 на рис. 2 и для другой системы—чистого сополимера 10 MMA : 90 MA, оказался уровнем, при котором не возникает сигналов ЯМР от полимера в дисперсии. Деформационная кривая 1 на рис. 2 почти точно совпадает с такой же кривой для чистого сополимера (10 MMA : 90 MA), спектр ЯМР 37,5%-ной дисперсии которого, не показанный на рис. 1, не содержит ничего, кроме единственного характерного сигнала воды.

Приносим искреннюю благодарность Е. И. Михайловой за помощь в экспериментальной части работы.

Выводы

1. Получены спектры ЯМР для 33%-ных эмульсий сополимеров метилметакрилата (ММА) и метилакрилата (МА) в соотношении 80 : 20 и 10 : 90 с содержанием толуола 17% и дополнительным введением ацетофенона или толуола 40 вес. ч. на 100 вес. ч. эмульсии.

2. Установлено, что спектр исходной эмульсии 80 MMA : 20 MA не содержит сигналов сополимера, но сигнал появляется при увеличении подвижности и, следовательно, деформируемости полимерных молекул вследствие увеличения содержания эластичной компоненты MA в сополимере (до 90%) или пластификации дисперсных частиц ацетофеноном и толуолом в водной среде.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
1 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Елисеева, Л. В. Иванова, Н. И. Серая, Сб. Механизм процессов пленкообразования, изд-во «Наука», 1966, стр. 108.
2. Н. И. Серая, Л. В. Иванова, П. И. Зубов, Коллоидн. ж., 28, 450, 1966.
3. Н. И. Серая, Л. П. Никандрова, Л. В. Иванова, П. И. Зубов, Сб. Проблемы физико-химической механики волокнистых и других структур, изд-во «Зинатне», 1967, стр. 197.
4. А. Лёш, Ядерная индукция, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 227.
5. В. Ф. Чувашев, Л. В. Иванова, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., 6, 1501, 1964.
6. K.-J. Liu. J. Polymer Sci., 5, A-2, 1199, 1967.
7. M. Nagai, A. Nishioka, J. Polymer Sci., 6, A-1, 1655, 1968.
8. В. Л. Карпов, Н. М. Сергеев, В. Г. Юревич, Докл. АН СССР, 152, 655, 1963.
9. Л. В. Иванова-Чумакова, П. А. Ребиндэр, Докл. АН СССР, 81, 239, 1951; Коллоидн. ж., 18, 540, 1956.

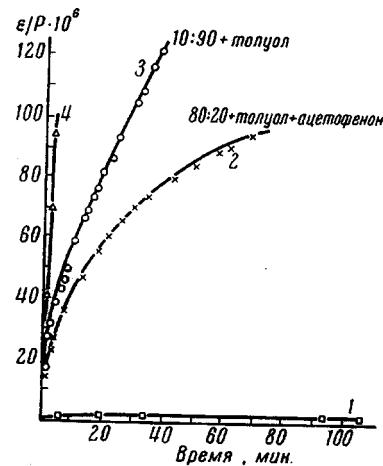


Рис. 2. Развитие относительной деформации ε , приходящейся на единицу напряжения P , дин/см², во времени для сополимеров MMA : MA, пластифицированных толуолом и ацетофеноном:

1 — (80 MMA : 20 MA) + 50% толуола (с защитой от испарения); 2 — (80 MMA : 20 MA) + 50% толуола + 120% ацетофенона (без защиты); 3 — (10 MMA : 90 MA) + 50% толуола (с защитой); 4 — (80 MMA : 20 MA) + 50% толуола + 120% ацетофенона (с защитой)