

аргона (рис. 1, 2). Кривые снимали в режиме постоянного растягивающего напряжения на установке, описанной в [2].

На рисунках отчетливо видно, что исследованные образцы размягчаются при температуре около  $230^{\circ}$ . Характерной особенностью этих образцов целлюлозы является весьма малая деформация в области размягчения (единицы процентов).

Таким образом, результаты Каргина и сотрудников [1] подтверждаются прямыми измерениями  $T_c$  целлюлозы в конденсированном состоянии.

### Выводы

Непосредственным измерением в среде воздуха и аргона определена температура стеклования препаратов целлюлозы, равная  $\sim 230^{\circ}$ .

Владимирский научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
5 XI 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Ван Най-Чан, Докл. АН СССР, 130, 356, 1960.
2. Б. А. Фоменко, Н. И. Наймарк, Заводск. лаб., 34, 359, 1968.

УДК 541.127

## ДИФФУЗИОННЫЙ КОНТРОЛЬ ОБРЫВА И ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ОБРЫВА ОТ ДЛИНЫ ЦЕПИ

*С. В. Козлов, И. М. Бельговский, Н. С. Ениколопян*

Исследование диффузионного контроля обрыва в радикальной полимеризации [1—6] ставит вопрос о возможном изменении константы скорости обрыва с длиной цепи. Цель настоящей работы — экспериментальное исследование зависимости константы скорости обрыва от длины цепи при фотохимической полимеризации метилметакрилата (ММА).

### Экспериментальная часть

Очистка мономера. Технический MMA (99,82% MMA, 0,012% метакриловой кислоты, гидрохинон) отмывали от ингибитора 5—10%-ным раствором KOH до исчезновения окраски, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили  $\text{CaCl}_2$ , перегоняли в токе аргона при давлении 20—30 мм. Мономер обезгазивали на вакуумной установке до остаточного давления над жидким азотом  $\approx 10^{-4}$  мм и непосредственно перед опытом перегоняли в измерительную кювету. В работе использовали две разные партии MMA. Как показал эксперимент, даже такая тщательная очистка не обеспечивает полностью устранение неконтролируемых примесей, что проявляется в большом статистическом разбросе значений времени пре-эффектов  $t_{\text{пр}}$  при малых скоростях инициирования.

Проведение полимеризации. Полимеризацию MMA в «массе» при  $20^{\circ}$  инициировали фотохимически. Свет ртутной лампы ПРК-2М с помощью системы линз фокусировали на оптическом окошке измерительной кюветы (окно кюветы выполнено из увиолевого стекла). С помощью светофильтров BC-5 и УФС-3, спектральные характеристики которых представлены на рис. 1, вырезали участок спектра, содержащий линии 3126/32 и 3650/63 Å. В соответствии со спектром поглощения

MMA [7] пропускание этих линий при толщине слоя 3 см составляет 93 и 99,97% соответственно, т. е. инициирование полимеризации осуществлялось равномерно по всему объему. Интенсивность инициирования меняли посредством сменных диафрагм, ограничивающих пучок света. Диаметр отверстия диафрагм варьировали от 1,7 до 45,8 мм. Конструкция кюветы описана ранее [8].

В начале опыта, открывая до достижения стационарной скорости и закрывая затем шторку на пути инициирующего пучка, несколько раз снимали пре-эффекты при одной и той же или разных диафрагмах. Затем при постоянной скорости инициирования проводили полимеризацию в течение 1–3 час. После выключения инициирования измеряли объем реакционной системы, полимер осаждали метанолом, фильтровали, высушивали и взвешивали.

Измерение пре-эффектов проводили методом релеевского рассеяния света согласно работе [9]. Использовали свет с длиной волны 5460 Å и ту же аппаратуру, что в работе [9]. Средние коэффициенты полимеризации образцов полиметилметакрилата определяли измерением характеристической вязкости в бензоле и рассчитывали по формуле [10]  $\bar{P}_n = 2,22 \cdot 10^3 [\eta]_{C_6H_6}^{1/0,76}$ . Для двух образцов независимо было измерено релеевское рассеяние света в ацетоне, и по методу Зимма [11] определены молекулярные веса  $\bar{M}_w$ .

### Результаты и их обсуждение

Полученные экспериментальные результаты приведены в таблице. Величины, значения которых даны в таблице, связаны между собой следующими уравнениями:

$$v_p = \frac{k_p M}{\sqrt{k_0}} \sqrt{w_i} \quad (1)$$

$$\bar{P}_n^{-1} = \frac{\frac{1}{2} (1 + \lambda) \sqrt{k_0}}{k_p M} \sqrt{w_i} + \frac{k_m}{k_p} \quad (2)$$

$$t_{np} = \frac{C}{\sqrt{k_0}} \frac{1}{\sqrt{w_i}}, \quad (3)$$

где  $k_p$ ,  $k_o$ ,  $k_m$  — константы скорости роста, обрыва и передачи на мономер;  $v_p$  и  $w_i$  — скорости полимеризации и инициирования,  $\bar{P}_n$  — среднечисленный коэффициент полимеризации;  $M$  — концентрация мономера.  $\lambda$  — доля макрорадикалов, вступающих в реакцию диспропорционирования;  $C$  — коэффициент пропорциональности. На рис. 2 экспериментальные данные представлены в виде, соответствующем формулам (1)–(3). Поскольку  $w_i$  пропорциональна  $d^2$  ( $d$  — диаметр отверстия диафрагмы), на оси абсцисс отложен соответствующий диаметр диафрагмы. Коэффициент  $C$  зависит от  $\lambda$  и отношения  $k_o n / k_m M$  [9], где  $n$  — концентрация макрорадикалов. Для нашей системы при 20°  $\lambda = 0,112$  [12]. На рис. 3 представлена зависимость коэффициентов  $C$  от доли обрыва, рассчитанная согласно работе [9] для значений  $\lambda = 0, 0,112$  и 1.

Прямые на рис. 2 проведены по методу наименьших квадратов, причем в случае пре-эффекта учитывали изменение статистического веса измерений при разных диафрагмах. Расчет дает значения коэффициентов уравнений (1)–(3):  $k_p M / \sqrt{k_0} = 1,78 \cdot 10^{-7}$  моль/л·сек·мм,  $\frac{1}{2}(1 + \lambda) \sqrt{k_0} / k_p M = 3,49 \cdot 10^{-7}$  мм<sup>-1</sup>;  $k_m / k_p = 1,73 \cdot 10^{-5}$  \*,  $1 / \sqrt{k_0} =$

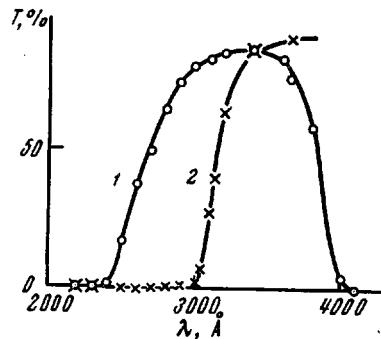


Рис. 1. Спектры пропускания фильтров BC-5 (1) и УФС-3 (2)

\* Ранее для этой величины было получено  $1,99 \cdot 10^{-5}$  [13].

= 403 мм·сек. Отсюда получаем значение констант скорости обрыва и роста  $k_o = 6,3 \cdot 10^7$  и  $k_p = 500$  л/моль·сек. Вероятное отклонение этих средних значений, связанное со случайным разбросом экспериментальных данных, составляет  $\pm 50\%$ .

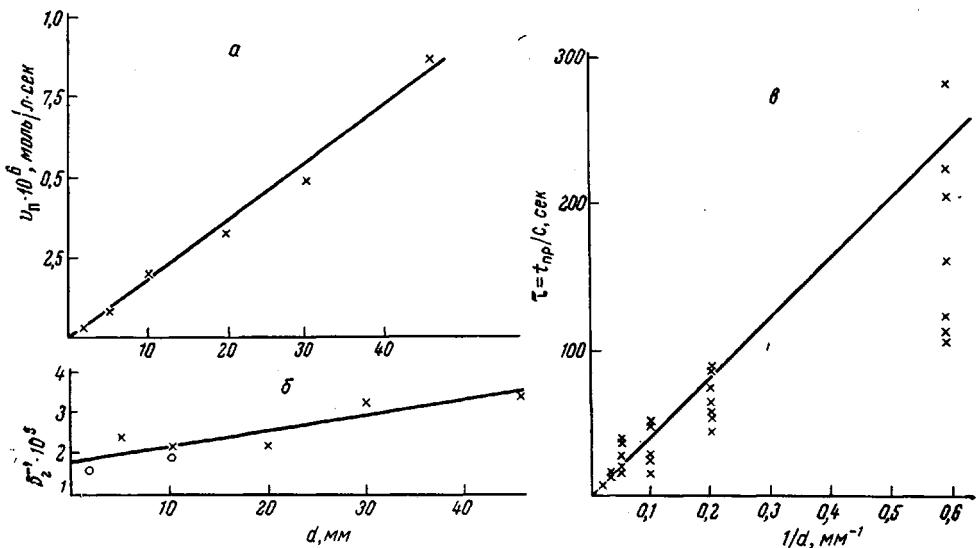


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации (а), коэффициента полимеризации (б) и времени жизни макрорадикалов (в) от скорости инициирования.

Для образца полиметилметакрилата, полученного с использованием диафрагмы диаметром 10,2 мм, определение среднего расстояния между

концами цепи по методу Зимма дало  $(h_n^2)^{1/2} = 3040$  Å. Для этой же величины по формуле [14]

$$(h^2)^{1/2} = \alpha \beta \bar{P}_n^{1/2} \quad (4)$$

из вискозиметрических измерений получили  $(h^2)^{1/2} = 3110$  Å, что указывает на линейную структуру полимера.

Сравним полученные данные с имеющимися в литературе. Согласно средним из результатов ряда авторов [15] при 20°:  $k_o = (2,0 \pm 0,6) \cdot 10^7$  и  $k_p = 180 \pm 50$  л/моль·сек. Большинство этих измерений выполнено для полимера с  $\bar{P}_n = (2-8) \cdot 10^3$ . В наших опытах величина  $\bar{P}_n$  составляла  $(3-5) \cdot 10^4$ , т. е. была в среднем на порядок больше;  $k_o = (6,3 \pm 3,2) \cdot 10^7$  и  $k_p = 500 \pm 250$  л/моль·сек.

Сопоставление литературных и полученных в настоящей работе данных приводит к выводу, что при возрастании коэффициента полимеризации от  $(2-8) \cdot 10^3$  до  $(3-5) \cdot 10^4$  имеется тенденция к увеличению констант скорости обрыва, роста цепи и передачи на мономер.

Рис. 3. Связь отношения  $t_{np}/\tau$  с долей передачи в общем обрыве цепей.  $\lambda = 0$  (1), 0,112 (2) и 1 (3)

полямеризации от  $(2-8) \cdot 10^3$  до  $(3-5) \cdot 10^4$  имеется тенденция к увеличению констант скорости обрыва, роста цепи и передачи на мономер.

Как уже указывалось, имеется несколько моделей диффузионной кинетики обрыва [2-6]. Две модели [4, 6], которые основаны на различных предположениях о механизме процесса, приводят к возможности увеличения константы скорости обрыва с ростом длины цепи. Однако экспериментальных данных пока недостаточно для того, чтобы сделать выбор в пользу одной из этих моделей.

## Выводы

Определены константы скорости роста, обрыва и передачи на мономер при фотохимической полимеризации метилметакрилата в условиях низкой скорости инициирования.

### Скорости $v$ , средние коэффициенты полимеризации и пре-эффекты при разных скоростях инициирования

Диаметр диафрагмы, мм	$v_p \cdot 10^7$ , моль/л·сек	$\bar{P}_n \cdot 10^{-4}$	Время пре-эффекта, сек.	Среднее время пре-эффекта, сек.
45,8	8,60	3,05	10, 11, 9	10
30,0	48,5	3,16	18, 17, 18, 16, 15, 14, 17	16
19,9	32,5	4,78	39, 21, 29, 23, 22, 38, 19	27
10,2	19,5	4,70; 5,55 *	14, 22, 25, 40, 41	28
5,0	8,01	4,28	68, 35, 66, 45, 51, 42, 51, 58	51
1,7	3,04	6,65 *	83, 163, 77, 90, 126, 204, 149	127

\* Данные получены методом релеевского рассеяния света в предположении, что  $\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 2$ .

Сравнение с литературными данными указывает на тенденцию увеличения констант скорости роста, обрыва и передачи на мономер с ростом длины цепи, что в случае обрыва может быть связано с диффузионной кинетикой обрыва в этой системе.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
21 XI 1969

## ЛИТЕРАТУРА

- S. W. Benson, A. M. North, J. Amer. Chem. Soc., 81, 1339, 1959; A. M. North, G. A. Reed, J. Polymer Sci., A1, 1311, 1963.
- S. W. Benson, A. M. North, J. Amer. Chem. Soc., 84, 935, 1962.
- A. M. North, Makromolek. Chem., 83, 15, 1965.
- R. D. Burkhardt, J. Polymer Sci., A3, 883, 1965.
- Х. С. Багдасарьян, Высокомолек. соед., В9, 10, 1967.
- С. В. Козлов, А. А. Овчинников, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А12, 987, 1970.
- I. W. Goodeve, Trans. Faraday Soc., 34, 1239, 1938.
- Г. Н. Кориленко, А. Черепенка, И. М. Бельговский, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А12, 2703, 1970.
- И. М. Бельговский, Диссертация, 1965.
- I. L. O'Brien, F. Gornick, J. Amer. Chem. Soc., 77, 4757, 1955.
- В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
- G. Schulz, G. Henrici-Olive, S. Olive, Z. phys. Chem., 27, 1, 1961.
- M. Matheson, E. Auerg, E. Bevilacqua, E. Hart, J. Amer. Chem. Soc., 71, 497, 1949.
- Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, изд-во «Химия», 1965.
- Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966.

УДК 541.6:678:541.5

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ПОПЕРЕЧНО-СВЯЗАННОГО ПОЛИВИНИЛАМИНА

Л. А. Ломако, В. Н. Толмачев

Ранее нами было исследовано взаимодействие поливиниламина (ПВА) в водных растворах с солями меди, никеля, кобальта, цинка и кадмия [1]. Было установлено, что при этом образуются координационные узлы с различным отношением металлов : N. На реакции комплексообразования ПВА и его производных обращают внимание и другие исследователи [2—5].

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия ионов металлов с поливиниламином сетчатой структуры. По методике [6] был получен полимер виниламина и дивинилбензола (2%), содержащий ~16% азо-