

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. В о ю ц к и й, А. Н. К а м е н с к и й, Н. М. Ф о д и м а н, Механика полимеров, 1966, 446; А. Н. К а м е н с к и й, Н. М. Ф о д и м а н, С. С. В о ю ц к и й, Высокомолек. соед., 7, 696, 1965.
2. В. Е. Б а с и н, Механика полимеров, 1967, 850.
3. С. Е. Б р е с л е р, Г. М. З а х а р о в, С. В. К и р и л л о в, Высокомолек. соед., 3, 1072, 1961.
4. J. D. S k e w i s, Rubber Chem. Technol., 39, 217, 1966.
5. Р. В. У з и н а, Шинный корд, состояние и основные пути совершенствования технологии его обработки, ЦНИИТЭнефтехим, 1970.
6. Сб. Радиохимия и химия ядерных процессов, под ред. А. Н. Мурина, В. Д. Нефедова, В. П. Шведова, Госхимиздат, 1960, стр. 736.
7. С. Н. К р ю к о в, А. А. Ж у х о в и ц к и й, Докл. АН ССР, 90, 379, 1953.
8. А. А. Б е р л и н, В. Е. Б а с и н, Основы адгезии полимеров, изд-во «Химия», 1969.
9. М. С. Ф е л ь д ш т е й н, Диссертация, 1964.

УДК 541.64 : 547(462.3+391.3) : 532.77

ОБ ОСОБЕННОСТИХ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛОВОЙ И МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

*Д. А. Топчев, Р. З. Шакиров, И. К. Чудакова,
Л. В. Штырлина, В. А. Кабанов*

При радикальной полимеризации и сополимеризации мономеров с ионогенными группами наряду с обычными факторами, определяющими реакционную способность, существенное влияние на кинетику реакции и состав полимеров могут оказывать дополнительные взаимодействия между реагирующими частицами, в первую очередь электростатические. Степень ионизации и состояние ионов в растворе весьма чувствительны к природе растворителя. Поэтому изменение свойств среды может приводить к значительным кинетическим эффектам, необъяснимым в рамках привычных представлений о радикальной реакционности [1—3].

Ниже приведены результаты изучения радикальной сополимеризации двух ионизующихся мономеров: метакриловой (МАК) и малеиновой (МК) кислот в водных растворах с целью выяснения влияния pH полимеризационных растворов на состав образующегося сополимера—полиэлектролита с высокой плотностью ионогенных групп. Инициатором служил динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК). Кинетику реакции измеряли дилатометрическим методом при 60°. Состав образующегося сополимера определяли с помощью элементарного анализа на С, Н, О.

Во всех опытах брали эквимолярное соотношение исходных сомономеров. Из рис. 1 видно, что скорость реакции с возрастанием pH падает подобно тому, как это происходит при гомополимеризации МАК в водных растворах (рис. 1, кривая 3). В случае МАК, как известно, падение скорости обусловлено затрудненностью присоединения ионизованной МАК ($pK_a=4,32$) к неионизированному радикалу полиметакриловой кислоты (ПМАК) ($pK_{a,ПМАК}=7,07$). Из рис. 1 следует также, что сополимеризация происходит в довольно узком и резко ограниченном интервале значений pH = 1,5—4,8. При других значениях pH происходит гомополимеризация МАК. Для сополимеров, полученных при pH = 3—4, ха-

рактерна тенденция к чередованию звеньев. Состав сополимеров, полученных при $\text{pH} = 3,3$, не зависит от состава исходной мономерной смеси и в сополимере содержится 0,42—0,44 мольных долей звеньев МК (рис. 2).

Последние результаты весьма необычны и их невозможно объяснить без привлечения представлений о специфическом взаимодействии реаги-

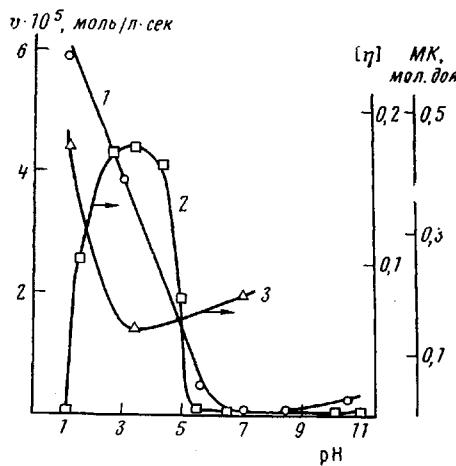


Рис. 1

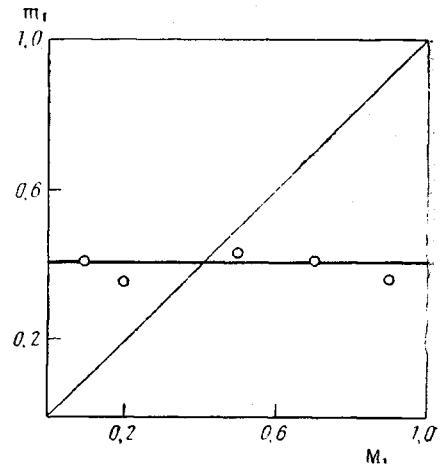
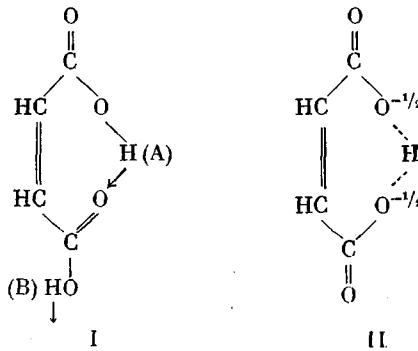


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации (1), мольной доли звеньев МК в сополимере (2) от pH, созданного NaOH, 60°, $[\text{МАК}] = [\text{МК}] = 0,48 \text{ моль/л}$ и зависимость характеристической вязкости полимеров (0,5%) в 0,1 н. LiCl в метаноле (3); $[\text{ДАК}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$

Рис. 2. Зависимость мольной доли МК в сополимере m_1 от мольной доли МК в исходной смеси M_1 при $\text{pH} = 3,5$

рующих частиц. Для интерпретации экспериментальных данных необходимо проследить за тем, как меняется природа полимеризующихся частиц с изменением pH среды. В соответствии с известными из литературы значениями констант ионизации МК ($\text{pK}_{\text{a}_1} = 1,92$ и $\text{pK}_{\text{a}_2} = 6,23$) [4] при $\text{pH} = 1,2$ МАК не ионизирована, а при $\text{pH} \sim 6$ — практически полностью ионизирована. На рис. 3 приведена полученная в работе [5] графическая зависимость L (степени ионизации) МК от pH. При $\text{pH} \approx 4$, как можно видеть, половина всех карбоксильных групп МК ионизирована. Исследование структуры малеинат-аниона, проведенное в работе Кардвела, Дунитца и др. [6], показало, что при первичной ионизации МК протон карбоксильной группы (A) располагается в молекуле симметрично между гидроксильными кислородными атомами. Авторы предположили, что система сопряжения благоприятствует образованию симметричной связи протона A, и малеинат-анион может принять структуру типа II



Полученные результаты можно объяснить, если предположить, что между малеинат-моноанионом и неионизированной МАК происходит образование комплекса, максимальное содержание которого в соответствии со значениями констант ионизации сомономеров должно наблюдаться при $\text{pH} = 3-4$. Возрастание pH до 4, как видно из рис. 3, приводит к полной ионизации МК по первой ступени, т. е. максимальному содержанию плоскостной формы МК. При дальнейшем увеличении pH ионизация МАК препятствует образованию комплекса из-за электростатического отталкивания метакрилат- и малеинат-анионов.

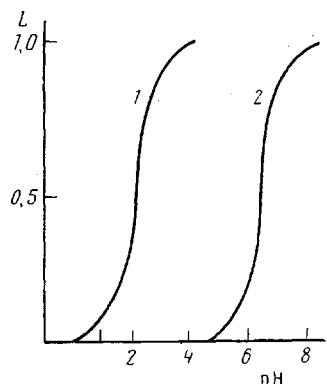


Рис. 3. Зависимость степени ионизации L МК от pH среды для первой (1) и второй (2) карбоксильной группы

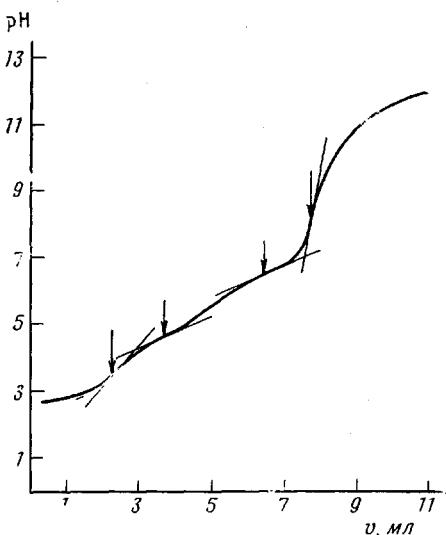


Рис. 4. Кривая потенциометрического титрования смеси МК и МАК 0,05 н. NaOH , $[\text{МАК}] = [\text{МК}] = 0,08$ моль/л

Потенциометрическое титрование водного раствора МК и МАК (1 : 1) на автотитраторе АПУ-725 позволило обнаружить на кривой титрования четыре области (рис. 4). Первая область была отнесена к титрованию первой карбоксильной группы в молекуле МК (определенная по графику $\text{pK}_{\text{a}_1} = 2,6$), вторая — к титрованию комплекса между малеинат-анионом и неионизированной МАК ($\text{pK}_{\text{a}_2} = 3,82$), третья — к МАК ($\text{pK}_{\text{a}_3} = 5,15$), четвертая — отнесена к титрованию второй карбоксильной группы в молекуле МК ($\text{pK}_{\text{a}_4} = 6,58$). Полимеризация указанного комплекса, по-видимому, обусловливает образование чередующегося сополимера. Несколько заниженное (по сравнению с предполагаемым 0,5) мольное содержание звеньев МК в сополимерах, полученных при $\text{pH} = 3-4$, вероятно, является результатом внутренней циклизации звеньев МК в сополимере. Наличие циклических групп в макромолекулах подтверждается ИК-спектральным анализом сополимеров МК и МАК.

Таким образом, закономерности сополимеризации МАК и МК могут быть объяснены с учетом комплексообразования между определенными формами сомономеров, содержание которых в растворе зависит от pH реакционной среды.

Выводы

- Изучена сополимеризация метакриловой (МАК) и малеиновой кислот (МК) в водных растворах.
- Показано, что сополимеризация происходит в интервале $\text{pH} = 1,5-4,8$.

3. При $\text{pH} = 3-4$ наблюдается образование чередующегося сополимера МАК и МК (1 : 1), что, по-видимому, является результатом комплексообразования неионизированной МАК и мономалеинат-аниона.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
АН СССР

Поступила в редакцию
10 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Попов, Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин,
Высокомолек. соед., Б11, 583, 1969.
2. В. А. Кабанов, В. П. Торчилин, В. Г. Попов, Д. А. Топчиев,
Высокомолек. соед., Б10, 796, 1968.
3. В. А. Кабанов, В. Г. Попов, Д. А. Топчиев, Докл. АН СССР, 188,
1056, 1969.
4. Ж. Матье, А. Алле, Принципы органического синтеза, изд-во «Мир», 1962,
стр. 587.
5. K. Hattori, J. Komeda, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 68,
1729, 1965.
6. H. M. E. Cardwell, J. D. Dunitz, L. E. Orgel, J. Chem. Soc.,
1953, 3740.

УДК 541.64 : 542.952/.954

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ ЧЕРЕДУЮЩИЕСЯ ИМИДНЫЕ И ОКСАДИАЗОЛЬНЫЕ ЦИКЛЫ

*Н. А. Адрова, М. М. Котон, Т. А. Маричева,
Л. А. Березко*

Одним из путей создания новых высокотермостойких полимеров является синтез полигетероариленов, содержащих в основной цепи различные регулярно расположенные гетероциклы. В настоящее время известен ряд полимеров с различным сочетанием гетероциклов в цепи. Особый интерес представляют полимеры, у которых в основной цепи имидные циклы чередуются с имидазольными [1], оксадиазольными [2, 3], бензоксазольными и бензотиазольными [4] циклами.

В работах [2, 3] полимеры, содержащие в цепи чередующиеся имидные и оксадиазольные циклы, получали на основе ароматических диаминов, содержащих в молекуле оксадиазольные циклы, и диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот. Полимеры с оксадиазольными и имидными циклами в цепи были синтезированы нами взаимодействием дихлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот, содержащих в молекуле имидные циклы — дихлорангидридом *n*-карбоксифенилиминидтримеллитовой кислоты (I) и дихлорангидридом *n*-карбоксифенилиминид-3,4,4'-дифенилоксидтрикарбоновой кислоты (II) с дигидразидами изофталевой и 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислот

