

Выводы

1. Изучено взаимодействие хлорметилированных макросетчатых со-полимеров стирола с трет.бутиловыми эфирами нейтральных и гидро-ксилсодержащих α -аминокислот и кислотный гидролиз сложноэфирной связи образующихся ионитов.

2. Синтезированы диссимметрические ионообменные сорбенты на ос-нове *L*-валина и *L*-изолейцина и изучены их основные свойства.

Институт элементоорганических соединений АН СССР
Институт биохимии АН ЛитССР

Поступила в редакцию
17 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Даванков, С. В. Рогожин, И. И. Песлякас, Высокомолек. соед., **B14**, 276, 1972.
2. С. В. Рогожин, В. А. Даванков, Докл. АН СССР, **192**, 1288, 1970.
3. Дж. Гриштейн, М. Виниц, Химия аминокислот и пептидов, изд-во «Мир», 1965, стр. 758.
4. V. R. Stimson, E. J. Watson, J. Chem. Soc., 1954, 2848.
5. R. W. Roeske, J. Organ. Chem., **28**, 1251, 1963.
6. C. L. Arcus, J. Chem. Soc., 1949, 2732.
7. W. Anderson, F. M. Callahan, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 3359, 1960.
8. С. В. Рогожин, В. А. Даванков, С. Г. Вырабанов, В. В. Коршак, Высо-комолек. соед., **A10**, 1277, 1968.

УДК 541.64:543.47

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПАРГИЛОВЫХ ЭФИРОВ АКРИЛОВЫХ И ИТАКОНОВОЙ КИСЛОТ

*С. Ш. Рашидова, А. А. Ким, М. А. Аскаров,
М. Х. Илхамов*

В данной работе исследовано полярографическое поведение пропар-гилакрилата (ПА), пропаргилметакрилата (ПМА) и дипропаргилитако-ната (ДПИ) на фоне $0,05M$ (C_2H_5)₄NI в 95%-ном этиловом спирте, и на основании этих данных исследована кинетика их полимеризации.

Экспериментальная часть

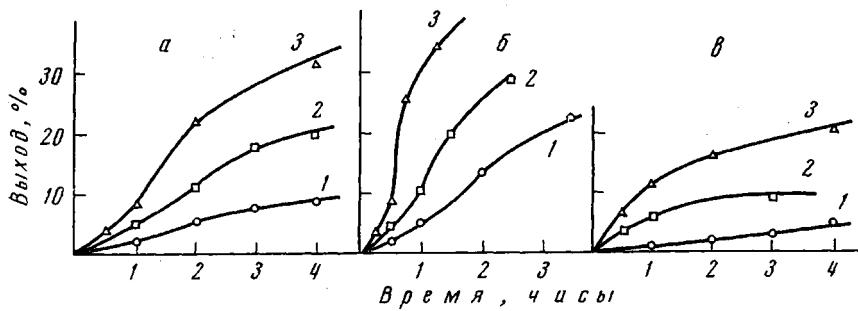
Полярографические измерения проводили на полярографе LP-7 с саморегистрирующим устройством. Ртутные капельные электроды имели следующие характеристики: $m_1 = 2,77$, $m_2 = 3,75$ мг/сек, $t_1 = 2,4$ и $t_2 = 2,5$ сек. Характеристики капилляров снимали в дистиллированной воде в отсутствие напряжения поляризации. При измерениях с ДПИ использовали второй капилляр. В качестве электрода сравнения применяли насыщенный каломельный электрод. Полярографические исследования осуществляли в термостатированных условиях при $25 \pm 0,2^\circ$. Полярографические кривые снимали при чувствительности 0,11 мкА/мм и скорости наложения напряжения 200 мв/мин. Полярографическое микрокулонометрирование проводили по методу, предложенному Стромбергом [1].

Мономеры очищали непосредственно перед употреблением. ПА — т. кип. $49,5 - 50^\circ / 25$ мм, $n_D^{20} 1,4486$, $d_4^{20} 1,0119$, *MR*: вычислено 29,16; найдено 29,08; ПМА — т. кип. $61^\circ / 21$ мм, $n_D^{20} 1,4559$, $d_4^{20} 0,9822$, *MR*: вычислено 34,30; найдено 33,74; ДПИ — т. кип. $136 - 137^\circ / 5$ мм, $n_D^{20} 1,4850$, $d_4^{20} 1,1384$, *MR*: вычислено 51,95; найдено 51,84. Дважды перегнанный пропаргиловый эфир масляной кислоты, полученный по методике [2], имел константы: т. кип. $94 - 95^\circ / 70$ мм, $n_D^{20} 1,4280$. Очищенный перегонкой над натрием диоксан имел следующие константы: т. кип. $101,5^\circ / 760$ мм, $n_D^{20} 1,4224$. Пере-кись бензоила очищали перекристаллизацией из абсолютного метанола, т. пл. $103,5^\circ$.

Приготовленные 30%-ные растворы свежеперегнанных мономеров в диоксане заливали в ампулы с инициатором — перекисью бензоила (0,5% от веса — мономера). Ампулы продували азотом в течение 3 мин., запаивали и погружали в термостат. Полимеризацию проводили при 60, 70 и 80°. Через определенные промежутки времени ампулы извлекали из термостата, вскрывали и отбирали пробы. Пробы осаждали в предварительно взвешенную колбу объемом 25 мл, содержащую 8—10 мл фонового раствора, доводили до метки тем же раствором. При таком способе извлечения полимер не захватывает мономер. О глубине полимеризации судили по количеству эфира, не вступившего в реакцию. По калибровочному графику находили концентрацию мономера и рассчитывали содержание остаточного мономера в пробе.

Обсуждение результатов

Пропаргиловые эфиры акриловых и итаконовой кислот полярографируются в 0,05 M $(C_2H_5)_4NI$ в этиловом спирте и дают в интервале концентраций 0,4—1,7 ммоль/л по одной четко выраженной волне, пригодной для количественных измерений, с потенциалами полу волн E_{η_2} для ПА —

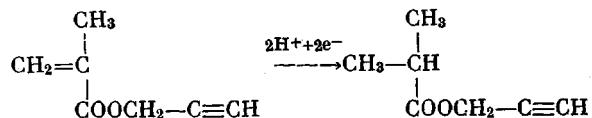


Зависимость выхода полимера от времени при полимеризации ПА (a), ПМО (б) и ДПИ (в) при 60 (1), 70 (2) и 80° (3)

—1,94, ПМА — 2,00 и ДПИ — 1,90 в. Опыты с модельным соединением — пропаргиловым эфиром масляной кислоты показали, что в данной рабочей области потенциалов тройная связь не восстанавливается и, следовательно, не мешает проведению количественных измерений по восстановлению двойной связи. В исследованном интервале наблюдается прямолинейная зависимость величины предельного тока от концентрации мономера, т. е. уравнение Ильковича применимо для наших систем. Как видно из значений потенциалов, потенциал полу волн ПМА имеет несколько более отрицательное значение, чем у ПА и ДПИ. Такое смещение потенциалов полу волн объясняется различным электронодонорным действием заместителей при двойной связи, что вызывает изменение плотности электронов восстанавливающейся при полярографировании части молекулы.

Для выяснения механизма восстановления пропаргиловых эфиров акриловых и итаконовой кислот было проведено кулонометрирование ПМА. Число электронов, участвующих в реакции, было вычислено по уравнению $z = (I_0 / c_0) K' / 222 \cdot 10^3 V$, где I_0 — предельный ток вначале электролиза, мкА; c_0 — исходная концентрация, ммоль/л; V — объем взятого электролита, мл; K' — константа, определяется как ctg угла прямой в координатах $\lg(I_0/I)$ и t , где I — предельный ток в момент времени t , t — время, сек.

$z \approx 2$, следовательно, реакцию восстановления ПМА можно представить как



В случае ДПИ реакция восстановления протекает по этой же схеме.

По данным полярографического анализа были построены кинетические кривые полимеризации ПА, ПМА и ДПИ в растворе диоксана (рисунок). На основании кинетических кривых можно сделать вывод о большей активности ПМА по сравнению с ПА и ДПИ. Известно, что для алифатических акрилатов характерна большая скорость полимеризации по сравнению с метакрилатами.

Как видно из рисунка, *a*, *b*, для ПА и ПМА и пропаргилметакрилата наблюдается повышение скорости полимеризации с увеличением температуры; небольшая скорость полимеризации ДПИ (рисунок, *c*) связана как с пространственными затруднениями, так и с характером заместителя, обладающего меньшим электронодонорным действием по сравнению с ПА и ПМА. Энергии активации полимеризации, вычисленные из экспериментальных данных, равны для ПА $18,8 \pm 1,0$; ПМА $15,6 \pm 1,0$ и ДПИ $23,9 \pm 1,0$ ккал/моль.

Энергии активации, найденные полярографическим методом, находятся в хорошем согласии со значениями, найденными ранее [2].

Выводы

1. Установлено, что пропаргиловые эфиры акриловых и итаконовой кислот полярографируются в $0,05 M$ (C_2H_5)₂NI в этиловом спирте и дают одну волну.

2. Исследована кинетика полимеризации пропаргиловых эфиров акриловых и итаконовой кислот в растворе диоксана в присутствии перекиси бензоила при $60, 70, 80^\circ$ полярографическим методом.

Институт химии АН УзбССР

Поступила в редакцию
19 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг, Т. М. Маркачева, Ж. физ. химии, 28, 671, 1954.
2. М. Х. Илхамов, Диссертация, 1970.

УДК 678.743:54-162

ИЗМЕНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ НЕКОТОРЫХ ФТОРСОПОЛИМЕРОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ

С. М. Берлянт, А. А. Гавловский, В. Л. Карпов

Известно, что в процессе γ -облучения в большинстве случаев кристалличность полимеров уменьшается, а температура плавления $T_{\text{пл}}$ понижается [1, 2]. В политетрафторэтилене, наоборот, в процессе облучения кристалличность полимера увеличивается [3]. В литературе практически отсутствуют работы, посвященные изучению воздействия γ -излучения на кристаллическую структуру фторсополимеров. Представляет интерес определить изменение кристаллической структуры фтор- и водородсодержащих сополимеров при γ -облучении, так как физико-механические характеристики кристаллизующихся полимеров в широком интервале температур определяются степенью кристалличности полимера.

Экспериментальная часть

Работу проводили с сополимерами тетрафторэтилена с винилиденфторидом (СФ-1) и тетрафторэтилена с этиленом (СФ-2). Образцы для исследования готовили путем прессования порошка СФ-1 и СФ-2 при 200 ± 5 и $300 \pm 5^\circ$ соответственно с по-