

Согласно этому уравнению, S_0 можно определить линейной экстраполяцией величин S , полученных при различных значениях m/v к $m/v=0$. Количественная оценка произведена нами для трех образцов структурированного бутадиени-трильного каучука. В качестве растворителей использовали метилэтилкетон (МЭК) и этилацетат (ЭА). Кроме S определяли также содержание геля в полимере G и его индекс набухания (золь-фракция при этом была экстрагирована из гель-фазы путем многократной смены растворителя). S_0 рассчитывали как разность $1-G$, а также путем экстраполяции значений S к $m/v=0$. Данные, приведенные в таблице и на рисунке, свидетельствуют о том, что в соответствии с изложенным выше существует четкая функциональная зависимость кажущейся растворимости от m/v , причем практическая линейная. С переходом к более плохому растворителю — ЭА эта зависимость ослабевает, что обусловлено как уменьшением v_r , так и ростом a .

При экстраполяции значений S к $m/v=0$ были получены величины S_0 , хорошо согласующиеся с измеренными по содержанию геля.

Для образца 1 были рассчитаны по уравнению (1) графики зависимости S от m/v для двух гипотетических случаев: $c_r=c$ и $c_r=0$. Существенно, что не только при $c_r=c$, но и при $c_r=0$ рассчитанная зависимость не совпадает с экспериментальной.

Приведенные экспериментальные данные подтверждают вывод о том, что стандартное определение растворимости полимера по концентрации его в золь-фазе дает заниженное значение указанной характеристики. Этим отчасти можно объяснить наблюдавшее иногда расхождение значений S_0 , определенных с использованием рассматриваемого метода, и значений, рассчитанных по содержанию геля [4]. С этим же связан и тот факт, что истинная концентрация полимера в золь-фазе может заметно превышать рассчитанную обычным путем по известным величинам S_0 , m и v , если только v_r в системе достаточно велика.

Таким образом, метод определения содержания золь- и гель-фракций в полимере по концентрации макромолекул в золь-фазе с теоретической точки зрения является недостаточно строгим, использование же описанной выше экстраполяционной процедуры делает его относительно трудоемким. Ввиду этого обсуждаемый метод менее пригоден для анализа ограниченно растворимых полимеров, чем метод, основанный на непосредственном измерении веса содержащегося в полимере геля. Однако если размеры гелевых частиц малы, то непосредственное определение их суммарного веса затруднено или даже совсем исключено. В таких случаях измерение концентрации макромолекул в золь-фазе становится по существу единственной возможностью для определения содержания растворимой фракции в полимере.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию:
28 V 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Рейх, Б. А. Файнберг, Методы технического контроля качества синтетических каучуков и латексов, Госхимиздат, 1951.
2. Аналитическая химия полимеров, под ред. Г. Клайна, «Мир», 1963, т. 1, стр. 478.
3. А. В. Подалинский, И. Я. Поддубный, Докл. АН СССР, 212, 1153, 1973.
4. N. Nuenke, J. Milgrom, J. Polymer Sci., 4, A-2, 158, 1966.

УДК 541.64 : 536.421

О ВОЗМОЖНОСТИ ВЫЯВЛЕНИЯ МЕТОДОМ ДТА САМОПРОИЗВОЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ ТВЕРДЫХ МОНОМЕРОВ

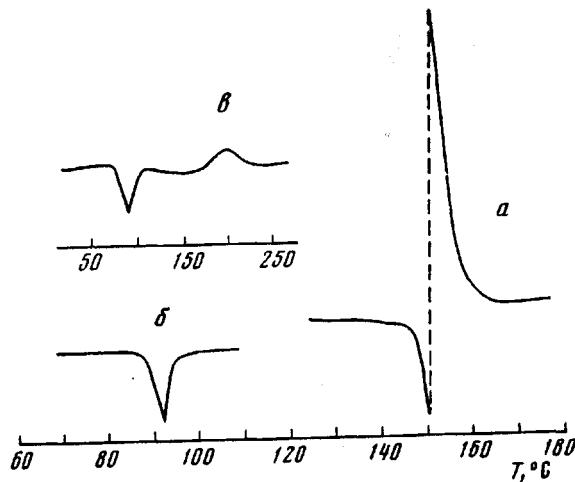
B. C. Иванов, И. И. Мигунова, Н. М. Жарова

Установлена возможность выявления самоизвольной полимеризации при плавлении мономеров в данной газообразной среде методом ДТА, что может быть использовано в аналитических целях, например, для определения пригодности полимеризующихся мономеров к очистке методом зонной плавки.

Ранее уже сообщалось о том, что при плавлении некоторых мономеров, например метакриловой кислоты, наблюдается спонтанная полимеризация [1]. Нами установлена возможность быстрого и надежного выявления такой полимеризации в данной газообразной среде при использовании метода ДТА [2]. Для этого образ-

цы исследуемых веществ ($0,1\text{--}0,2$ г) подвергали ДТА на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия) вблизи их температур плавления и об образовании полимеров судили по наличию эндо-экзо-перехода на кривой ДТА в точке плавления мономера (рисунок, а). При отсутствии полимеризации на кривой ДТА фиксируется лишь эндо-пик плавления мономера (рисунок, б).

Явление самопроизвольной полимеризации при плавлении мономеров на воздухе с помощью этого метода нами установлено для метакриламида (т. пл. 108°), N-карбамилимида малеиновой кислоты (т. пл. 144°), N-n-толилмальимида (т. пл. 149°), N-4-карбоксифенилмальимида (т. пл. 233°). Образование полимера подтверждено гравиметрически. Поскольку самопроизвольная полимеризация может быть связана с влиянием кислорода воздуха или перекисей, образующихся под действием кислорода, на мономер или содержащиеся в нем примеси, опыты ДТА целесообразно было повторить в вакууме или инертной среде. Таким образом, проведение ДТА для метакриламида и N-n-толилмальимида в вакууме и в аргоне показало отсутствие эндо-экзо-переходов (кривые типа б, рисунок). Однако для N-карбамилимида в аргоне эндо-экзо-переход сохраняется.



Кривые ДТА на воздухе N-n-толилмальимида (а), акриламида (б) и N-2,4-диметилфенилмальимида (в). Скорость повышения температуры 2 (а, в) и 1 град/мин (б)

При проведении ДТА на воздухе итаконовая и цитраконовая кислоты, N-метилкарбоксицитраконимид, акриламид, N-метилол- и N-трет.бутилакриламиды, N-фенилметакриламид, диметаллилизофталат, мальимида и его N-замещенные: этил-, метил-, бензил-, о- и m-толил-, фенил-, 2,5-диметилфенил-, m- и n-хлорфенил-, o-бромфенил-, o-, m- и n-нитрофенил-, т. е. мономеры, различающиеся по типу и степени замещения у связи $C=C$ и плавящиеся в интервале $40\text{--}170^\circ$, не полимеризуются.

Описанным приемом для некоторых мономеров, например N-2,4-диметилфенилмальимида (т. пл. 78°), на воздухе полимеризация отмечена (рисунок, в) не в момент плавления, а при повышенной температуре ($160\text{--}180^\circ$).

Предложенный прием может быть применен для аналитических целей как тест для определения полимеров, образующихся в процессе плавления веществ, склонных к полимеризации, и для количественного учета полимера по площади экзо-пика ДТА. Например, он может быть использован для определения пригодности мономеров к очистке методом зонной плавки и позволяет выбрать газообразную среду, в которой следует проводить зонную очистку.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
22 X 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Самарина, В. Н. Арутин, Л. И. Ефимов, Высокомолек. соед., 8, 1660, 1966.
2. В. С. Иванов, И. И. Мигунова, Н. М. Жарова, Авт. свид. 423023, 1974; Бюлл. изобретений, 1974, № 13.