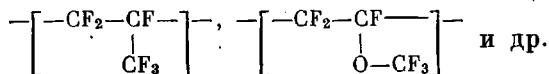


Выбранные методики эксперимента и расчета величин  $G_R$  (из линейных участков кривых накопления радикалов) позволили определить значения с относительной погрешностью, не превышающей  $\pm 10\%$ . Это, в свою очередь, позволяет оценить роль молекулярного строения в процессах распада на радикалы полимерных молекул, отличающихся количеством звеньев  $-[-CF_2-CF_2-] -, -[-CH_2-CF_2-] -,$



Из таблицы следует, что вероятность процессов распада на радикалы возрастает при введении в политетрафторэтиленовую цепь звеньев  $-[-CF_2-FC(OCF_3)-] -, -[-CF_2-CF-] -$  или  $-[-CF_2-CH_2-] -$  (ср. по-

лимеры 1 и 3, 1 и 8, 3 и 6), а также при переходе от галоидуглеводородной цепи к углеводородной (ср. полимеры 1 и 2, 10 и 11). Последний случай соответствует выводам, сделанным ранее [2, 8], о том, что галоидирование углеводородов понижает радиационный выход радикалов. Случай повышения величины  $G_R$  при появлении боковых фторуглеводородных групп в молекулярной цепи полимера, по-видимому, аналогичен случаю увеличения величин  $G_R$  в углеводородах при появлении боковых групп [9].

Научно-исследовательский  
институт резиновой  
промышленности

Поступила в редакцию  
28 IX 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Р. Клиншпонт, В. Т. Милинчук, Химия высоких энергий, 1, 242, 1967.
2. В. Т. Козлов, З. Н. Тарасова, Высокомолек. соед., 8, 943, 1966.
3. Г. Ф. Новиков, В. Т. Козлов, Е. Л. Франкевич, Химия высоких энергий, 6, 52, 1972.
4. В. Г. Никольский, М. В. Алфимов, Н. Я. Бубен, Ж. физ. химии, 37, 2997, 1963.
5. В. Т. Козлов, А. Г. Евсеев, Высокомолек. соед., A11, 467, 1969.
6. Б. В. Котов, А. Н. Праведников, Радиационная химия полимеров, «Наука», 1966, стр. 218.
7. В. Л. Тальрозе, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 369.
8. Ю. И. Молин, И. И. Чхеидзе, Е. Н. Каплан, Н. Я. Бубен, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, 3, 674, 1962.
9. В. Т. Козлов, В. И. Пашинин, С. Н. Ланин, Н. Г. Кашевская, Химия высоких энергий, 7, 85, 1973.

УДК 541(64+183.12):543.878

#### НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИОННОСПОСОБНОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

*А. А. Эфендиев, С. Н. Бабазаде, Д. Д. Оруджев*

Для получения селективных сорбентов обычно на полимерной матрице фиксируют функциональные группы, известные из аналитической химии как специфические реагенты. Так, Штамберг получил полимерный материал, создав в его структуре комплексообразующие глиоксимные группировки [1]. По своему строению этот ионит напоминает известный реактив Чугаева и способен избирательно сорбировать ионы никеля при pH выше 7, отщепляя их в кислой среде.

Создание полимерных сорбентов, селективных к каждому виду ионов, могло бы привести к коренным изменениям в аналитической химии, металлургии и различных технологических процессах извлечения металлов из растворов с низкой их концентрацией. Однако в настоящее время нет эффективных путей решения этой проблемы, так как в аналитической химии и в химии комплексных соединений мы почти всегда имеем дело с групповой специфичностью. Случай же индивидуальной специфичности, подобно диметилглиоксими, чрезвычайно редки. Кроме того, селективные функциональные группы, будучи введенными в полимерную матрицу, в некоторых случаях теряют свою специфичность [2].

Поэтому комплексообразующие сорбенты в подавляющем большинстве проявляют не узкую специфичность, а общую селективность по отношению к широкой гамме ионов.

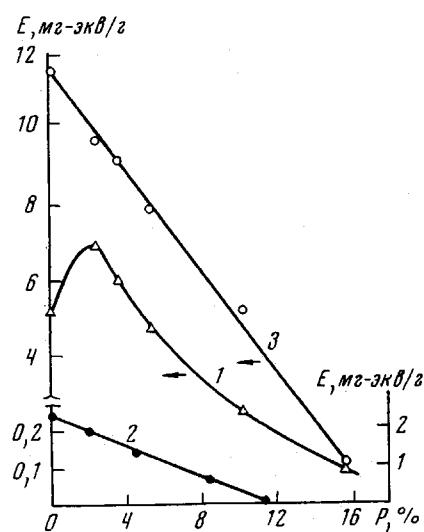
Таким образом, проблема создания ионообменных комплексообразующих полимеров с узкой, а в идеальном случае — индивидуальной селективностью, упирается, с одной стороны, в отсутствие соответствующих функциональных групп, а с другой — в отсутствие полной аналогии между химическими свойствами макромолекул и их низкомолекулярных моделей.

Для решения этой задачи можно воспользоваться появившимися в самые последние годы представлениями о собственной реакционноспособности полимеров [3, 4].

Проявление макромолекулами специфических химических свойств при отсутствии аналогии с низкомолекулярными моделями дает возможность придавать одним и тем же функциональным группам различные химические свойства в зависимости от строения и конформаций макромолекул. Этот подход можно применить и к созданию селективных ионообменных полимеров узкоспециального назначения.

Совмещением в полимере комплексообразующих донорных групп  $=P=O$  со слабокислотными карбоксильными группами нами получены комплексообразующие полизэлектролиты, способные с практической полной селективностью сорбировать из водных растворов ионы меди, кобальта, никеля, железа в присутствии щелочных и щелочноземельных металлов. Синтез осуществляли сополимеризацией диэтилового эфира винилфосфоновой кислоты с акриловой кислотой, с последующим спшиванием сополимеров этиленгликольдиметакрилатом [5, 6].

Исследование сорбционной способности сополимеров по отношению к ионам меди в слабокислой среде ( $pH 3,95$ ) в зависимости от их состава показало, что имеет место синергетический эффект взаимного усиления сорбционных свойств функциональных групп  $=P=O$  и  $-COOH$ . Зависимость поглотительной способности сорбентов от состава сополимеров выражается кривой с максимумом (рисунок, кривая 1). Аналогичное исследование проводили на низкомолекулярных моделях сополимеров, в качестве которых были выбраны смеси пеларгоновой кислоты и трибутилфосфата, взятые в различных соотношениях. Такой выбор диктовался следующими соображениями: указанные соединения содержат те же функциональные группы, что и исследуемые сополимеры; вместе с тем эти соеди-



Зависимость поглотительной способности  $E$  от состава для сополимеров (1, 3) и смесей трибутилфосфата и пеларгоновой кислоты (2) при  $pH 3,95$  (1, 2) и 11,95 (3)

нения, смешиваясь взаимно при всех соотношениях, не растворяются в воде и водных растворах медных солей. Таким образом, смеси трибутилфосфата и пеларгоновой кислоты представляют в водных растворах отдельную жидкую фазу, что позволяет проводить экстракцию ионов меди.

Исследование показало, что количество экстрагированной меди монотонно уменьшается с увеличением содержания фосфора в смеси, т. е. факт совместного взаимодействия карбоксильных групп и групп  $=P=O$  не имеет места (рисунок, кривая 2). Такое же монотонное снижение количества сорбированной меди при увеличении содержания фосфора происходит и в случае сополимеров при извлечении меди из медноаммиачных растворов при pH 11,95, т. е. в условиях, когда карбоксильные группы ионизованы (рисунок, кривая 3). Электронно-микроскопические исследования показали, что в слабокислых средах (pH 2–6) макромолекулы сополимеров имеют глобулярную форму, а при повышении pH до 10,5 и выше макромолекулы образуют фибриллярные структуры [7, 8].

Отмеченный нами факт совместного взаимодействия двух функциональных групп в макромолекулах имеет место лишь при глобулярной форме макромолекул и исчезает при переходе к выпрямленным образованиям и низкомолекулярным моделям сополимеров.

Приведенные данные позволяют предложить определенный подход к созданию ионообменных полимерных сорбентов узкоспециального назначения. В общем виде задача сводится к сополимеризации мономеров, содержащих различные селективные группировки, либо имеющих в своем составе лишь часть селективной функциональной группы, остаток которой присоединен к другому мономеру. Сочетая эти мономеры в различных соотношениях, можно усиливать влияние отдельных групп или их составных частей и тем самым изменять селективность к тому или другому иону.

Диэтиловый эфир винилфосфоновой кислоты получали по методике [9] и после двукратной перегонки выделяли продукт с т. кип.  $62^{\circ}/2$  тор,  $n_D^{20}$  1,4300 (лит. данные т. кип.  $68\text{--}70^{\circ}/3$  тор,  $n_D^{20}$  1,4300).

Акриловую кислоту марки ч. перед полимеризацией перегоняли в вакууме  $39^{\circ}/10$  тор.

Сополимеризацию в массе, в вакуумированных кварцевых ампулах возбуждали действием УФ-облучения [5, 6].

Состав сополимеров рассчитывали по среднему содержанию фосфора, определенного по методу молибденовой сини [10].

Пеларгоновую кислоту и трибутилфосфат очищали перегонкой при  $137^{\circ}/10$  тор и  $160\text{--}162^{\circ}/15$  тор соответственно [11].

Сорбцию и экстракцию проводили из 0,1 н. раствора  $CuSO_4$  (pH 3,95) и 0,1 н. медноаммиачного раствора (pH 11,95).

Авторы выражают глубокую благодарность В. А. Кабанову за обсуждение работы.

Институт теоретических проблем  
химической технологии  
АН АзербССР

Поступила в редакцию  
10 VII 1973

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. Stemberg, J. Seidl, J. Rahm, J. Polymer Sci., 31, 15, 1958.
2. Р. Херинг, Хелатообразующие ионообменники, «Мир», 1971.
3. Н. А. Платэ, Сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», 1968, стр. 250.
4. Н. А. Платэ, Сб. Успехи химии и технологий полимеров, «Химия», 1970, стр. 58.
5. А. А. Эфендиев, Е. П. Чернева, Н. И. Туницкий, В. А. Каргин, Азерб. химич. ж., 5, 73, 1963.
6. А. А. Эфендиев, Б. Г. Аббасова, С. Н. Бабазаде, Д. Д. Оруджиеев, А. К. Худиев, Азерб. химич. ж., 15, 97, 1973.

7. В. А. Каргин, А. А. Эфендиев, З. Я. Берестнева, Докл. АН СССР, 155, 1401, 1964.
  8. А. А. Эфендиев, Азерб. химич. ж., 14, 97, 1972.
  9. Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Л. С. Федорова, Высокомолек. соед., 1, 367, 1959.
  10. Г. Шарло, Методы аналитической химии, «Химия», 1965.
  11. Справочник химика, «Химия», 1971, т. I, II.
- 

УДК 541.64:542(952+61)

## О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ В ВЯЗКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

*И. С. Спирин, В. Е. Ложкин*

Литературные данные последних лет [1–4] свидетельствуют об огромном интересе, проявляемом к синтезу так называемых полимер-полиолов [5], используемых для получения пенополиуретанов (ППУ). Однако работы, посвященные синтезу полимер-полиолов и ППУ на их основе, не содержат кинетических исследований процесса полимеризации винильных мономеров в этих системах, отличающихся высокими вязкостями.

Большинство исследований процесса радикальной полимеризации до глубоких степеней превращения относятся главным образом к полимеризации винильных мономеров в масце [6]. В связи с тем, что полимеризация в этом случае начинается при вязкостях, равных вязкости мономера, т. е.  $\sim 1,5$  cпуз при  $25^\circ$ , используя обычные методы обработки кинетических кривых по начальным скоростям полимеризации, трудно проследить влияние вязкости на процесс полимеризации. Поэтому представлялось интересным исследовать процесс полимеризации винильных мономеров в растворителях с вязкостями, превосходящими вязкость мономеров.

В данной работе излагаются результаты изучения некоторых кинетических закономерностей полимеризации 2-метил-5-винилпиридина (МВП) и  $\beta$ -(N, N'-диметиламино) этилметакрилата (ДМАЭМА), инициированной динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК). В качестве растворителей были взяты этиленгликоль (ЭГ) и простые полиэфиры.

Использовали свежеперегнанный ДМАЭМА (т. кип.  $65,8^\circ/8$  tor,  $n_D^{20}$  1,4395), фракцию МВП с т. кип.  $75^\circ/15$  tor; ДАК трижды последовательно перекристаллизовывали из спирта, ацетона и бензола. Простые полиэфиры – поликапропилениновый пентол (ПП) и триол (ПТ) имели вязкости при  $25^\circ$  3180 и 315 спуз соответственно. ЭГ – квалификации ч.д.а. использовали без дополнительной очистки (вязкость 17 спуз при  $25^\circ$ ).

Обработку кинетических кривых, полученных при полимеризации мономеров до степени превращения 20% и выше, проводили по начальным скоростям реакции, [7]. Мономеры полимеризовали в термостатированной ( $\pm 0,1^\circ$ ) стеклянной колбе, снабженной мешалкой, холодильником и термометром, в токе аргона. Предварительно раствор мономера продували аргоном и нагревали до температуры полимеризации, после чего вносили инициатор. Для предотвращения значительного снижения температуры, неизбежного при введении инициатора в виде раствора, ДАК вносили в реакционный сосуд в виде тонкого порошка. Как показали микроскопические исследования, для растворения порошкообразного ДАК в реакционной массе при условиях эксперимента требуется не более 15 сек. Отобранные пробы быстро охлаждали и анализировали на содержание остаточных двойных связей методом бромометрического титрования. Порядок реакций  $n$  по мономеру рассчитывали по преобразованной формуле [8]  $n = \Delta \lg v_0 / \Delta \lg [M]_0$ , где  $\Delta \lg v_0$  – разность логарифмов начальных скоростей реакции;  $\Delta \lg [M]_0$  – разность логарифмов начальных концентраций мономеров.

Среднеквадратичное отклонение эксперимента составляло 0,146; относительная ошибка – 2,2%.