

Таблица 3

Определение числа меченых полимерных цепей  $C_p$  с использованием  $^{14}\text{CO}$  как ингибитора (условия см. табл. 1)

Время выдержки $^{14}\text{CO}$ в реакционной среде, часы	Мольное отношение $^{14}\text{CO}/\text{Ni}$	Выход полимера к моменту введения ингибитора, г	$C_p \cdot 10^2$ , моль/моль	$k_p$ , л/моль·сек
1,0	13,5	0,56	12,5	1,4
1,0	13,8	0,89	10,5	1,7
3,0	6,3	0,56	14,3	1,3
50,0	47,0	0,59	26,8	0,7

Найденное значение концентрации центров роста для катализатора  $\text{Ni}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2 + \text{SiO}_2$  (активность при  $45^\circ$  и концентрации мономера 2,5 моль/л составляет более 2000 молей  $\text{C}_4\text{H}_6$  на моль Ni в час) сопоставимо с концентрацией активных центров, найденной для системы  $\text{Ni}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2 + \text{CCl}_3\text{COOH}$  [9] (активность системы при  $20^\circ$  и той же концентрации мономера составляет 90 моль  $\text{C}_4\text{H}_6$  на моль Ni в час). Сравнивая общую активность указанных катализитических систем, можно сделать вывод о более высокой реакционной способности активных центров, расположенных на поверхности силикагеля.

Институт катализа СО АН СССР

Поступила в редакцию  
30 IX 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

- Ю. И. Ермаков, Б. Н. Кузнецов, Л. Г. Каракчев, С. С. Дербенева, Кинетика и катализ, 14, 709, 1973.
- Ю. И. Ермаков, А. М. Лазуткин, Э. А. Демин, Ю. П. Грабовский, В. А. Захаров, Кинетика и катализ, 13, 1422, 1972.
- А. М. Лазуткин, В. А. Ващекевич, С. С. Медведев, В. Н. Васильева, Докл. АН СССР, 175, 859, 1967.
- Yu. I. Yermakov, Yu. P. Grabovskii, A. M. Lazutkin, Reaction Kinetics and Catalysis Lett., 1, 345, 1974.
- В. А. Захаров, Диссертация, 1969.
- В. А. Захаров, Г. Д. Букатов, Ю. И. Ермаков, Э. А. Демин, Докл. АН СССР, 207, 857, 1972.
- P. Bourdauducq, F. Dawans, J. Polymer Sci., 10, A-1, 2527, 1972.
- Л. С. Бреслер, Е. Н. Кропачева, И. Я. Поддубный, В. Н. Соколов, Докл. АН СССР, 159, 365, 1964.
- В. М. Горелик, О. П. Паренаго, В. М. Фролов, Б. А. Долгоплоск, Кинетика и катализ, 14, 1446, 1973.
- W. Keim, Dissertation, 1963.

УДК 541.64:668.317.532.72

#### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СТУДНЕЙ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ДИФФУЗИИ

Мохамед Салама Мохамед,  
А. А. Абрамзон, И. Я. Гуревич

В настоящее время большинство исследователей [1–10] придерживается точки зрения, что студнеобразные свойства обусловливаются сетчатой структурой полимера в растворе, образующей трехмерный каркас, придающий системе эластические и упругие свойства. Однако количественные характеристики этих сетчатых структур исследованы слабо. В частности, далеко не полностью выяснены вопросы геометрии структур (размер ячеек между цепями полимера), среднее расстояние между цепями, числа и

энергии контактов между группами полимера в студнях и др. На некоторые указанные вопросы можно получить ответ, исследуя диффузию различных веществ в студнях. Первые данные по изучению структуры студней полимеров диффузией приведены еще в ряде работ Фридмана и Кремера [11–13]. Исследованию этой проблемы и посвящена данная работа.

Методика проведенного эксперимента была следующая. Определенное количество горячего раствора полимера, содержащего 0,1% красителя, помещали в стеклянную трубку одинакового диаметра (1 см), закрытые с одного конца полистиленовой пробкой. После застудневания полимера с красителем в трубки заливали растворы того же полимера различных концентраций. Температура добавленного раствора полимера не вызывала разрушение поверхности студня с красителем. Трубки закрывали с другого конца и оставляли в термостате при 25°. Через пять суток стеклянной палочкой студень выталкивали из стеклянной трубы, разрезали на участки толщиной 2 мм и проводили определение концентрации красителя в каждом участке колориметрически.

Константу молекулярной диффузии в студне полимера  $D_c$  рассчитывали по формуле

$$c_2/c_1 = e^{-x_2^2 - x_1^2/4\tau D},$$

где  $c_1$  и  $c_2$  – соответственно концентрация красителя в различных участках студня на расстоянии  $x_1$  и  $x_2$ ;  $\tau$  – время диффузии, сек. Если имеет место сетчатая структура, то между цепями полимеров существуют ячейки, размер которых должен влиять на скорость диффузии.

Ранее [14] нами было показано, что реологические свойства студней являются функцией объема студня, приходящегося на одно элементарное звено полимера  $v_s$ , свойства студней аддитивны по числу звеньев полимера в единице объема. Логично предположить, что цепи полимера будут препятствовать движению молекул диффундирующего вещества через студень ровно настолько, насколько они блокируют поверхность, через которую протекает диффузия.

Объем, занимаемый в жидкости звеньями полимера  $v_{3B} = M/\rho N$  ( $\rho$  – плотность полимера и  $N$  – число Авогадро, а средняя площадь попечерного сечения звена равна  $v_{3B}^{2/3}$ ). Учитывая поверхность сечения объема студня, приходящуюся на одно звено  $v_s^{2/3}$ , получим, что соотношение коэффициентов молекулярной диффузии в студне  $D_c$  и воде  $D_w$  должно быть равно отношению свободной площади сечения в студне  $v_s^{2/3}/v_{3B}^{2/3}$  к общей площади, приходящейся на одно элементарное звено, т. е.

$$(D_c/D_w)_{\text{теор}} = \frac{v_s^{2/3} - v_{3B}^{2/3}}{v_s^{2/3}} = 1 - \left( \frac{v_{3B}}{v_s} \right)^{2/3} \quad (1)$$

Это соотношение получено исходя из предположения, что диффундирующее вещество не взаимодействует с полимером; при наличии клубков и спиралей оно вряд ли должно выполняться. Если размер диффундирующей молекулы больше, чем таковой ячейки, образованной цепями полимера в студне, то  $(D_c/D_w)_{\text{эксп}}$  должно быть ниже, чем рассчитанное по соотношению (1). Сопоставление рассчитанных значений  $(D_c/D_w)_{\text{теор}}$  по уравнению (1) проводили как с полученными нами экспериментальными данными, так и с литературными [11–13, 15, 16]. В табл. 1 приведены значения отношения  $D_c/D_w$ , рассчитанные по уравнению (1) и полученные экспериментально. Из данных таблицы видно, что для диффузии маленьких молекул (размеры которых значительно меньше расстояния между цепями  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) в студнях экспериментальные и рассчитанные значения отношения  $D_c/D_w$  точно совпадают. Это указывает на правильность «геометрических» предположений, заложенных в вывод уравнения о препятствиях диффузии цепей полимеров, а также на правильность такого расчета элементарной ячейки студня. Несмотря на высокую вязкость студней, скорость диффузии в них не сильно отличается от таковой в воде. Это с неоспоримостью подтверждает диффузию через водные прослойки в студне.

В случае диффузии молекул средних размеров (мочевина, глицерин) при низких концентрациях полимера  $D_c/D_w$  расчетное совпадает с экспери-

Таблица 1

Теоретические и экспериментальные значения  $(D_c/D_b)$  в студнях желатина и агар-агара

Полимер	Концентрация полимера в студне, вес. %	$(D_c/D_b)_{\text{теор}}$ (1)	Концентрация, диффундирующее вещество, T, °C	$(D_c/D_b)_{\text{эксп}}$	Литература
Агар-агар	1,0	0,956	0,1 M, Cl <sup>-</sup> , 25°	0,968	[15]
	2,0	0,931		0,940	
	3,0	0,916		0,920	
	4,0	0,890		0,898	
	1,0	0,956	0,5 M, Na <sup>+</sup> , 25°	0,958	
	2,0	0,931		0,925	
	3,0	0,916		0,883	
	4,0	0,890		0,850	
Агар-агар	0,79	0,963	3%-ная мочевина, 5°	0,933	[12]
	1,50	0,943		0,875	
	1,64	0,939		0,896	
	2,06	0,930		0,843	
	3,01	0,910	Глицерин, 5°	0,770	
	0,75	0,965		0,927	
	1,0	0,956		0,890	
	2,0	0,931		0,817	
	3,0	0,916	25°	0,701	
	5,0	0,873		0,457	
	0,75	0,965		0,943	
	1,0	0,956		0,931	
	2,0	0,931	раствор малахитового зеленого, 25°	0,850	
	3,0	0,916		0,816	
	5,0	0,873		0,666	
	2,9	0,930		0,901	[13]
	4,0	0,913	6%-ная мочевина, 5°	0,925	
	5,0	0,899		0,850	
	2,0	0,944		0,920	
	3,8	0,916	Глицерин, 5°	0,884	
	5,0	0,899		0,820	
	3,8	0,916		0,806	
	5,7	0,888		0,748	
	6,9	0,870	Сахароза, 5°	0,571	
Желатин	10,0	0,839		0,716	[16]
	12,5	0,822	Метиленовый синий, 25°	0,657	
	15	0,789		0,605	
	5	0,899	0,1%-ный водный раствор малахитового зеленого, 25°	0,922	
	10	0,839		0,857	
	15	0,785		0,702	
	20	0,705		0,565	
	30	0,681	0,1%-ный водный раствор метиленового 25°	0,455	
	5,0	0,899		0,833	
	10,0	0,839		0,760	
	15,0	0,785		0,666	
	20,0	0,745		0,533	
	30	0,681		0,453	

Примечание.  $v_a = \frac{\text{молекулярный вес звена полимера} \times 10^{24}}{\text{концентрация полимера (в 1 мл студня). число Авогадро}}$

$v_{3B} = \frac{\text{молекулярный вес звена полимера} \times 10^{24}}{\text{плотность полимера (сухого вещества). число Авогадро}}$

ментальным, а при высоких наблюдается заниженное значение экспериментальных по сравнению с рассчитанными. Более резко это проявляется в случае больших молекул (малахитовый зеленый), у которых совпадение расчетных и экспериментальных данных наблюдается только при очень низких концентрациях студнеобразного полимера. Различие в отношении  $(D_c/D_b)$  экспериментального и теоретического для метиленового синего и

Таблица 2

**Сравнение теоретических и экспериментальных значений ( $D_c/D_b$ ) в студнях в области отклонений от уравнения (1)**

Система	$l$ , Å	$d$ , Å	$(D_c/D_b)_{\text{теор}}$	$(D_c/D_b)_{\text{эксп}}$	Литература
Мочевина – желатин желатин 5%-ный	9,9	4,2	0,899	0,850	[13]
15%-ный	5,3		0,785	0,752	
20%-ный	4,5		0,745	0,609	
Малахитовый зеленый – желатин желатин 15%-ный	5,4	16,0	0,785	0,702	Наши данные
20%-ный	4,5		0,745	0,565	
30%-ный	3,3		0,681	0,455	
Малахитовый зеленый – агар-агар агар-агар 2%-ный	17,6	16,0	0,931	0,817	Наши данные
3%-ный	14,6		0,916	0,701	
5%-ный	11,3		0,873	0,457	
Метиленовый фиолетовый* – спиртый полиакриламид акриламид 10%-ный	5,6	16,0	0,785	0,621	Наши данные
14%-ный	4,5		0,731	0,317	
28%-ный	2,5		0,643	0,162	

\* Метиленовый фиолетовый был выбран для данной системы, так как он не обесцвечивается в отличие от малахитового зеленого при «шивке» полиакриламида.

Таблица 3

**Теоретические и экспериментальные значения ( $D_c/D_b$ ) в студнях спиртого полиакриламида при 25°**

Концентрация акриламида, вес. %	Концентрация метилен-бис-акриламида, вес. %	$(D_c/D_b)_{\text{теор}} (1)$	$(D_c/D_b)_{\text{эксп}}$
10,0 ( $v_a=1183 \text{ Å}^3$ ; $v_{ab}=118 \text{ Å}^3$ )	0,36	0,785	0,756
	0,73		0,621
	1,46		0,507
	2,19		0,405
14,0 ( $v_a=842 \text{ Å}^3$ )	0,18	0,731	0,702
	0,36		0,513
	0,73		0,317
	1,46		0,189
28,0 ( $v_a=421 \text{ Å}^3$ )	0,18	0,643	0,540
	0,36		0,385
	0,73		0,162
	1,46		0,110

малахитового зеленого можно объяснить различной структурой красителей и различной методикой определения  $D$  разными авторами.

В табл. 2 сопоставлены средние диаметры диффундирующих молекул  $d$  со средним расстоянием между цепями полимера  $l$ , рассчитанным по формуле

$$l = v_a^{1/3} - v_{ab}^{1/3}, \quad (2)$$

в области, где наблюдается отклонение расчетных и экспериментальных отношений  $D_c/D_b$ . Из данных таблицы видно, что отклонение наблюдается, когда значение  $d$  сопоставимо с  $l$ ; однако совпадение  $d$  с  $l$  не является полным, так как  $l$  выражает среднее расстояние между цепями, а имеются

поры как крупные, так и мелкие. Диффузия, естественно, протекает по крупным порам. Кроме того, при небольшой энергии единичного контакта между цепями полимера диффундирующая молекула раздвигает цепи студнеобразователя. Именно этим объясняется то обстоятельство, что диффузия имеет место, когда среднее расстояние между цепями полимера значительно ниже размера диффундирующей молекулы.

Для подтверждения этих положений нами были поставлены опыты по диффузии метиленового фиолетового в студнях спицких полимеров, полученных по методике [17]. Результаты экспериментов приведены в табл. 3, из данных которой видно, что  $(D_c/D_b)$  экспериментальное и теоретическое близко только при минимальной концентрации метилен-бис-акриламида, служащего связкой (мостиками) цепям акриламида. С увеличением числа мостиков отклонение все более увеличивается, а диффузия резко замедляется, хотя  $(D_c/D_b)_{\text{теор}}$  практически не изменяется. Это подтверждает предположение о механизме диффузии в студнях. Упрочнение контактов между цепями полимеров при постоянном факторе  $[1 - (v_{ab}/v_a)^{1/3}]$  указывает на влияние динамичности контактов на диффузию веществ в студнях неспицких полимеров.

Ленинградский  
химико-фармацевтический  
институт

Поступила в редакцию  
7 X 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Папков, Студнеобразное состояние полимеров, «Химия», 1974.
2. С. А. Гликман, Сб. Процессы гелеобразования, Саратовск. гос. ун-т, 1963.
3. А. Побольский, Свойства и структура полимеров, «Химия», 1964.
4. В. М. Аверьянова, Процессы структурообразования в растворах и гелях полимеров, Саратовск. гос. ун-т, 1971.
5. А. А. Гагер, Физико-химия полимеров, изд. 2-е, «Химия», 1968.
6. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, МГУ, 1960.
7. В. А. Пчелин, В. Н. Измайлова, В. П. Мерзлов, Высокомолек. соед., 5, 1929, 1963.
8. А. Е. Боброва, В. Н. Измайлова, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., 34, 6, 1972.
9. В. Б. Толстогузов, Д. Б. Изюмов, Высокомолек. соед., A12, 1872, 1970.
10. Eldridge, John E., Ferry, John, J. Phys. Chem., 58, 992, 1954.
11. L. Friedman, E. O. Kraemer, J. Amer. Chem. Soc., 52, 1295, 1930.
12. L. Friedman, J. Amer. Chem. Soc., 52, 1305, 1930.
13. L. Friedman, J. Amer. Chem. Soc., 52, 1311, 1930.
14. Мохамед Салама Мохамед, Диссертация, 1975.
15. A. G. Langdon, H. C. Thomas, J. Phys. Chem., 75, 1821, 1971.
16. J. R. Nixon, P. P. Georgakopoulos, J. E. Garless, J. Pharm. Pharmacol., 19, 246, 1967.
17. Мохамед Салама Мохамед, А. А. Абрамзон, И. Я. Гуревич, Коллоидн. ж., 37, 793, 1975.

УДК 541.64:547.39

#### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Н. И. Гальперина, В. Ф. Громов,  
П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин

Ранее нами была подробно изучена гомогенная полимеризация акриловой (АК) и  $\alpha$ -фторакриловой (ФАК) кислот в растворах в воде, формамиде и ДМСО [1]. Наибольшая скорость реакции наблюдается в водных растворах и уменьшается в ряду растворителей: вода, формамид, ДМСО. Этот эффект обусловлен влиянием растворителей в основном на скорость реакции роста цепей вследствие изменения энергии активации этой реакции. При полимеризации АК наблюдается резкая зависимость общей скорости полимеризации и величины  $k_p$  от природы растворителя; в случае ФАК