

Таким образом, полученные в работе данные показывают, что в ПМК макрорадикалы R_1 и R_2 со свободной валентностью, локализованной в основной цепи, претерпевают термический распад, приводящий к деструкции полимера. В случае радикалов R_2 деструкция сопровождается образованием спивок. Следует отметить, что константа скорости термораспада радикалов R_1 при 295° К более чем на два порядка выше соответствующей константы для радикалов R_2 . Возможно, что большая скорость термораспада радикалов R_1 обусловлена достаточно высокой энергией стабилизации образующихся радикалов R_3 , вполне устойчивых при комнатной температуре. С другой стороны, распад радикалов R_2 энергетически менее выгоден, так как радикалы разрыва макроцепей R_4 менее стабильны, чем исходные срединные радикалы R_2 .

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
23 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Я. Давыдов, Г. Б. Парийский, Д. Я. Топтыгин, Высокомолек. соед., A19, 977, 1977.
2. П. Ю. Бутягин, Докл. АН СССР, 165, 103, 1965.
3. C. David, D. Fuld, G. Geuskens, Makromolek. Chem., 139, 269, 1970.
4. Ю. С. Липатов, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., 1, 88, 1959.
5. O. Saito, J. Phys. Soc. Japan, 13, 1465, 1958.
6. В. А. Рогинский, Е. Л. Шанина, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., A20, 265, 1978.
7. A. Чарлсби, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 170.

УДК 541.64:547 (398+472.2)

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ АКРИЛАМИДА, ИНИЦИИРОВАННУЮ СИСТЕМОЙ ПЕРМАНГАНАТ КАЛИЯ — ГЛИКОЛЕВАЯ КИСЛОТА

Баджтай У. Д. Н., Мисра Г. С.

Ранее было показано [1–6], что свободнорадикальная полимеризация различных ионогенных мономеров и свойства образующихся полимеров сильно зависят от природы реакционной среды. Применение смесей вода — органический растворитель и водных растворов солей дало возможность варьировать свойства реакционной среды и получать информацию о ее влиянии на полимеризацию [7, 8]. Данная работа посвящена изучению полимеризации акриламида, инициированной системой KMnO_4 — гликолевая кислота (ГК), в смеси вода — ДМФ и влиянию на этот процесс других органических растворителей, нейтральных солей и комплексообразователей.

Полимеризацию акриламида инициировали новой окислительно-восстановительной системой KMnO_4 — ГК в атмосфере азота при температуре $35,0 \pm 0,2^\circ$. В этих условиях протекала гомогенная полимеризация. Кинетические данные получали иодометрическим методом [9]. Почти во всех опытах перед началом полимеризации существовал короткий индукционный период. Для получения воспроизводимости все опыты проводили с реагентами одной и той же партии. Графики строили без учета индукционного периода.

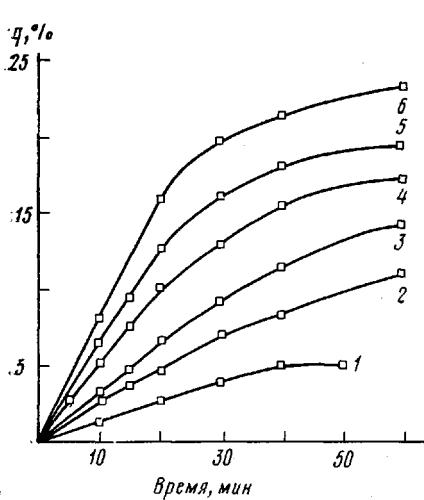


Рис. 1

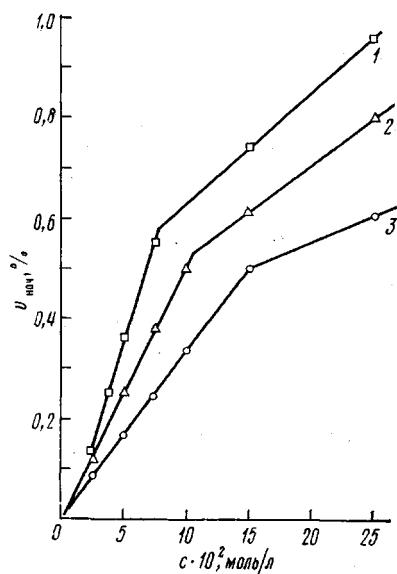


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость кинетики полимеризации акриламида от концентрации мономера (5 об.-% ДМФ в воде)

Концентрация акриламида $c \cdot 10^2$, моль/л: 2,5 (1), 5,0 (2), 7,5 (3), 10,0 (4), 15,0 (5), 25,0 (6). Здесь и на рис. 2-6 pH 3,6; $35,0 \pm 0,2^\circ$; $[\text{ГК}] = 6,96 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[\text{KMnO}_4] = 2,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации акриламида от концентрации мономера в растворах различного состава:

1 — вода, 2, 3 — 5 и 15 об.-% ДМФ в воде соответственно

Влияние органических растворителей. На рис. 1 приведены кинетические кривые полимеризации акриламида при различных исходных концентрациях мономера в смеси вода — ДМФ. На рис. 2 представлена зависимость скорости полимеризации акриламида от концентрации мономера в смесях с различным содержанием ДМФ в воде.

Было изучено влияние концентрации инициатора на скорость полимеризации акриламида при фиксированной концентрации мономера в смесях вода — ДМФ. Во всех смесях скорость полимеризации пропорциональна концентрации инициатора в степени 0,5 (рис. 3). Этот результат свидетельствует о бимолекулярном механизме обрыва цепей.

Из рис. 4 видно, что молекулярная масса поликариламида уменьшается с увеличением содержания ДМФ в растворе.

Было изучено влияние на полимеризацию акриламида других органических растворителей (рис. 5). Видно, что растворители снижают скорость полимеризации. Так, этанол уменьшает скорость полимеризации акриламида в большей степени, чем метанол. При прочих равных условиях в случае этанола индукционный период увеличивается до 20 мин. по сравнению с метанолом (5 мин.). Замедляющее действие органических растворителей при добавлении их в систему в одинаковых количествах усиливается в следующем порядке: метанол < ДМФ < этанол.

Вопрос об объяснении уменьшения скорости полимеризации акриламида при добавлении смешиваемых с водой органических растворителей является сложным и требует дополнительных исследований.

Влияние нейтральных солей. При изучении влияния на полимеризацию акриламида солей NaCl , KCl , Na_2SO_4 и $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ было обнаружено, что введение нейтральных солей NaCl , KCl и Na_2SO_4 уменьшает началь-

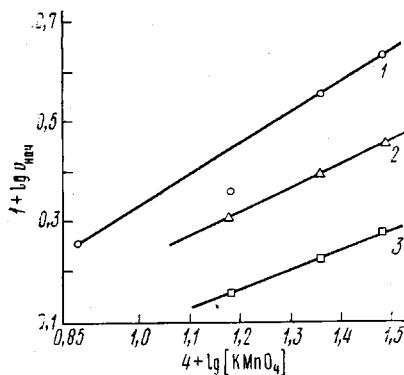


Рис. 3

Рис. 3. Порядок начальной скорости полимеризации по концентрации инициатора в различных системах; концентрация акриламида $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; обозначения кривых см. рис. 2

Рис. 4. Зависимость молекулярной массы полиакриламида от содержания ДМФ в воде; концентрация акриламида $25 \cdot 10^{-2}$ моль/л

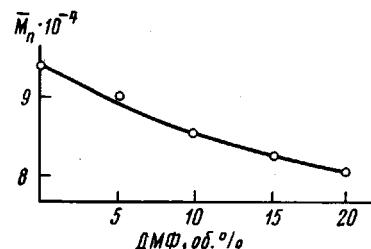


Рис. 4

ную скорость полимеризации. Из рис. 6, а видно, что природа катиона оказывает на полимеризацию более сильное влияние, чем аниона. Скорость полимеризации возрастает с увеличением основности солей.

Введение в реакционную систему $MnSO_4$ вызывает увеличение общей скорости полимеризации. Этот факт совпадает с результатом, полученным Мисрай [10], и отличается от результатов, приведенных в работах [9, 11, 12], в которых показано, что даже высокая концентрация солей марганца ($\sim 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) не увеличивает начальную скорость полимеризации.

Между ионом Mn^{4+} и ионом Mn^{2+} протекает реакция диспропорционирования: $Mn^{4+} + Mn^{2+} \rightarrow 2Mn^{3+}$. Можно предположить, что при добавлении в систему $MnSO_4 \cdot H_2O$ образующийся ион Mn^{3+} вызывает увеличение общей скорости полимеризации акриламида. Ион Mn^{3+} обладает высокой реакционной способностью и с высокой скоростью реагирует с активатором ГК, давая свободные радикалы и увеличивая тем самым скорость полимеризации акриламида. О подобных же наблюдениях ранее сообщалось в работе [9]. Введение солей марганца устраняет обычно наблюдавший небольшой индукционный период, что может быть вызвано непосредственным участием ионов Mn^{2+} в реакции полимеризации [12].

Влияние комплексообразователей. Было изучено влияние на ход полимеризации двух комплексообразователей — фторида натрия и этилендиаминетрауксусной кислоты (ЭДТК) (рис. 6, б).

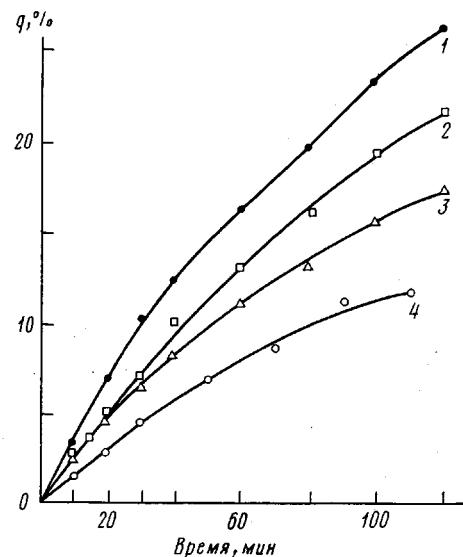


Рис. 5. Влияние добавок органических растворителей на кинетику полимеризации акриламида

Концентрация акриламида $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 1 — вода, 2 — 5 об. % метанола в воде, 3 — 5 об. % ДМФ в воде, 4 — 5 об. % этанола в воде

Введение комплексообразователей увеличивает индукционный период и уменьшает скорость полимеризации. Как было показано в работе [13], NaF образует с ионом Mn³⁺ комплекс MnF₄⁻, предохраняя Mn³⁺ от участия в стадии инициирования и уменьшая тем самым скорость полимеризации. Подобные результаты были получены Вейсом в работе [14].

Введение в полимеризационную систему ЭДТК вызывает еще большее увеличение индукционного периода и уменьшение начальной скорости полимеризации. При концентрации ЭДТК в системе $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л полимеризация не начинается даже в течение 2 час., и окраска перманганата в реакционной среде остается постоянной. При меньшей концентрации

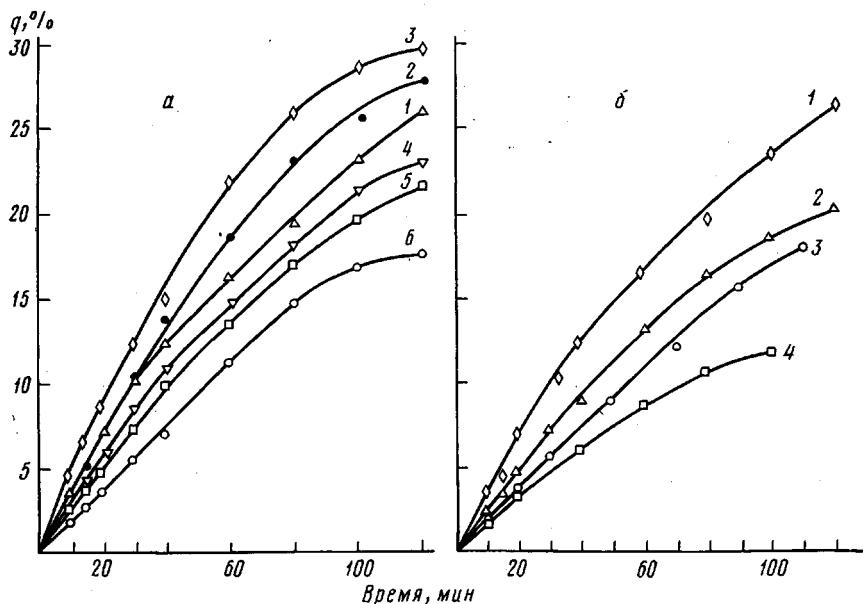


Рис. 6. Зависимость кинетики полимеризации акриламида от добавок нейтральных солей (а) и комплексообразователей (б)

Концентрация акриламида $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; а: 1 — вода, 2 — 0,01 М MnSO₄, 3 — 0,05 М MnSO₄, 4 — 0,01 М NaCl, 5 — 0,01 М KCl, 6 — 0,02 М Na₂SO₄; б: 1 — вода, 2 — 0,01 М NaF, 3 — 0,002 М ЭДТК, 4 — 0,03 М NaF

ЭДТК ($2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) полимеризация протекает с меньшей скоростью.

Из проведенных экспериментов следует, что ЭДТК по сравнению с NaF является более сильным комплексообразователем по отношению к ионам марганца, так как при той же концентрации $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л ЭДТК полностью ингибирует полимеризацию акриламида, тогда как NaF лишь снижает скорость полимеризации.

В работе [15] было показано, что ЭДТК в сочетании с ионами марганца образует окислительно-восстановительную систему для полимеризации виниловых мономеров в воде. Поведение этой системы в основном совпадает с поведением хорошо известной окислительно-восстановительной системы KMnO₄ — щавелевая кислота. Однако при этом необходимо поддерживать активность среды, так как система становится не эффективной при больших значениях pH раствора. В своем эксперименте мы не обнаружили такого поведения. Кроме этого было замечено уменьшение скорости полимеризации. Наши наблюдения совпадают с результатами [16] по полимеризацииmonoолефинов и с результатами [17] по полимеризации акриламида, инициированной окислительно-восстановительной системой KMnO₄ — аскорбиновая кислота. Влияние на полимеризацию ЭДТК можно объяснить ее способностью образовывать с ионами металлов хелаты и устойчивостью хелатов, полученных с ионами Mn⁴⁺ из MnO₂. Таким обра-

зом, ион Mn^{4+} предохраняется от реакции с ГК, дающей свободные радикалы, способные вызывать полимеризацию акриламида. Другая возможность ЭДТК заключается в образовании нерадикального иона. ЭДТК может окисляться с образованием свободных радикалов, которые могут реагировать с первичными свободными радикалами или любыми другими, образующимися в системе свободными радикалами, с образованием ионов, не содержащих неспаренный электрон.

Авторы считают своим долгом выразить благодарность Н. А. Платэ за ряд критических замечаний и А. В. Оленину за ценную помощь. Мы также благодарим Совет по научным и промышленным исследованиям Индии за финансовую помощь, оказанную У. Д. Н. Баджпаю.

Химический факультет
Университета г. Джабалпур, Индия

Поступила в редакцию
26 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Katchalsky, G. Blauro, Trans. Faraday Soc., 47, 1360, 1951.
2. S. H. Pinner, J. Polymer Sci., 9, 282, 1952.
3. G. Blauro, J. Polymer Sci., 11, 189, 1953.
4. F. A. Bovey, J. Polymer Sci., A1, 843, 1963.
5. F. C. Shryver, G. Smets, J. Ven Thielens, Polymer Letters, 6, 551, 1968.
6. В. А. Кабанов, Д. А. Топчев, Высокомолек. соед., А13, 1324, 1971.
7. V. F. Kurenkov, E. V. Kuznetsov, S. Ya. Frenkel, V. A. Myagchenkov, Europ. Polymer J., 6, 1643, 1970.
8. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», 1965.
9. G. S. Misra, J. S. Shukla, H. Narain, Makromolek. Chem., 119, 74, 1968.
10. G. S. Misra, J. J. Rebello, Makromolek. Chem., 175, 3117, 1974.
11. G. S. Misra, H. Narain, Makromolek. Chem., 113, 85, 1968.
12. G. S. Misra, C. V. Gupta, Makromolek. Chem., 156, 195, 1972.
13. H. F. Launer, J. Amer. Chem. Soc., 54, 2597, 1932.
14. J. Weiss, Disc. Faraday Soc., 2, 188, 1947.
15. R. Mitra, R. Mukherjee, S. R. Palit, Indian J. Chem., 3(62), 49, 1956.
16. C. H. Campbell, Chem. Abstrs, 55, 265266, 1961.
17. J. S. Shukla, D. C. Misra, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 11, 751, 1973.

УДК 541.64:539.2

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛИАРИЛАТАХ С ДИФЕНИЛКАРБОРАНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

*Воищев В. С., Белоглазов В. А., Сидоренко В. И.,
Воищева О. В., Сажин Б. И., Валецкий П. М.*

В настоящей работе методами токов термодеполяризации изучены некоторые особенности молекулярной подвижности в полиэфирах с дифенилкарборановыми фрагментами в основной цепи полиарилатов (ПАР) следующего строения:

