

зумого растворителя и возрастает в ряду 3,4-диметилфенол, бензонитрил, трикрезол, нитробензол.

Таким образом, исследование кинетики образования полиимидов в растворе показало, что адамантансодержащие, алиптические и алифатические диамины обладают на 1–2 порядка более высокой реакционной способностью по сравнению с ароматическими. Причем скорость прямой реакции определяется как основностью диаминов, так и различной доступностью их реакционных центров.

Волгоградский политехнический
институт

Поступила в редакцию
13 IX 1979

Литература

1. В. В. Коршак, С. С. Новиков, С. В. Виноградова, А. П. Хардин, Я. С. Выгодский, И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, С. С. Радченко, Высокомолек. соед., Б21, 248, 1979.
2. С. В. Виноградова, Г. В. Геращенко, Я. С. Выгодский, Ф. Б. Шерман, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 203, 821, 1972.
3. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А12, 1987, 1970.
4. Б. А. Королев, А. П. Хардин, С. С. Радченко, И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Ж. органич. химии, 14, 1632, 1978.

УДК 541.64:547 (39+532)

ВЛИЯНИЕ БЕНЗОЛА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ИНИЦИРОВАННУЮ НА КАТОДЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

Безуглый В. Д., Михайлик В. Ф., Алексеева Т. А.

Как известно [1], изменение природы органического растворителя оказывает существенное влияние на различные стадии полимеризации, в особенности если она протекает по ионному механизму.

Цель настоящей работы – изучение влияния бензола на электрохимически инициированную на катоде полимеризацию метилметакрилата (ММА) в ДМФ.

Были изучены системы с содержанием MMA 20, 35 и 50 об.%. Концентрация бензола в бинарном растворителе ДМФ – бензол изменялась от 0 до 40 об.%. Электролиз системы проводили в гальваниостатическом режиме при силе тока 40 мА. Электролизер – ячейка с диафрагмой (рабочий объем – 25 мл), терmostатированная при $10 \pm 1^\circ$. Время электролиза 15 мин.

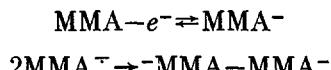
Катодом служила пластина из нержавеющей стали марки X18H10T, анодом – стеклографитовая пластинка (площадь каждого электрода 18 см²).

Диэлектрическая проницаемость среды измерена на мостовой установке [2] при частоте 1 Мгц при температуре $25 \pm 0,1^\circ$. Плотность исследуемых растворов определяли с помощью пикнометров.

Используемые для работы реагенты очищали по известным методикам [3, 4].

Полярографические исследования выполнены на полярографе LP-60 с чувствительностью 10^{-7} а на всю шкалу. Использовали ртутный капающий электрод со следующими характеристиками: $m^{2/3} \cdot t^{1/6} = 2,54 \text{ м}^2/\text{s} \cdot \text{с}^{-1/2}$ ($E=2,0$ в).

Как установлено методом циклической вольтамперометрии [5] и осциллополярографии [6], восстановление MMA в ДМФ происходит по следующему механизму:



Образовавшиеся дианионы, как было доказано [7], являются активными центрами полимеризации ММА. Дальнейший рост цепи происходит по анионному механизму.

Учитывая, что бензол не оказывает ингибирующего влияния на процесс анионной полимеризации, его целесообразно использовать в качестве добавки для изменения свойств реакционной среды.

Заметим, что конверсия ММА из-за небольшой продолжительности электролиза невелика (2,3% при содержании 50 об.-% ММА в ДМФ). Поэтому под средой понимается смесь растворитель — мономер.

Для характеристики изменения свойств реакционной среды в присутствии бензола была измерена ϵ и плотность исследуемых растворов. Графи-

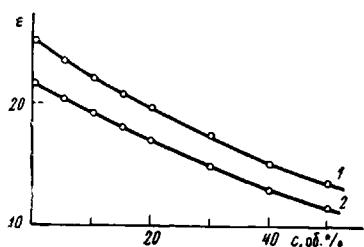


Рис. 1

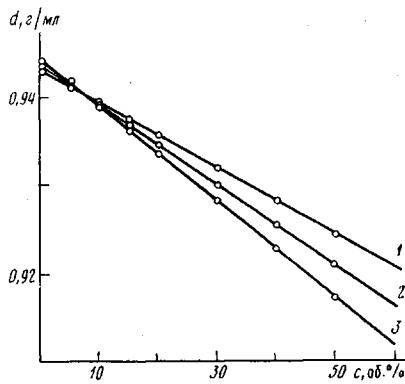


Рис. 2

Рис. 1. Изменение ϵ -среды в зависимости от концентрации бензола в бинарном растворителе ДМФ — бензол; содержание ММА в системе: 20 (1) и 35 об.% (2)

Рис. 2. Изменение плотности растворов в зависимости от концентрации бензола в бинарном растворителе ДМФ — бензол; содержание ММА в системе: 20 (1), 35 (2), 50 об.% (3)

фические зависимости этих характеристик от концентрации бензола приведены на рис. 1 и 2. Из рисунков видно, как происходит снижение ϵ и плотности среды с повышением содержания бензола в системе. Такой характер зависимостей несомненно должен отразиться и на изменении выхода полимера.

В действительности зависимость выхода ПММА от состава среды (рис. 3) имеет сложный характер: при небольших добавках бензола выход полимера в системе несколько снижается (концентрация бензола в бинарном растворителе 10–15 об.-%), затем с увеличением концентрации бензола наблюдается возрастание выхода ПММА.

Для объяснения полученной закономерности следует рассмотреть влияние бензола на отдельные стадии процесса полимеризации.

Влияние бензола на стадию образования активных центров полимеризации оценено нами полярографически. При этом обнаружен рост произведения $K_d \eta^{\frac{1}{2}}$ с увеличением концентрации бензола в бинарном растворителе ДМФА — бензол (K_d — константа диффузионного тока, η — вязкость раствора (рис. 4)). Это свидетельствует, по аналогии с имеющимися литературными данными [8, 9], об уменьшении сольватной оболочки деполяризатора с увеличением концентрации бензола. Уменьшение сольватной оболочки ММА способствует увеличению скорости диффузии молекул к электроду, что приводит к повышению количества активных центров полимеризации, образующихся в единицу времени; это приводит в свою очередь к некоторому снижению молекулярной массы ПММА с ростом кон-

центрации бензола.

| с бензолом в ДМФ, об. % | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 |
|----------------------------|------|------|------|------|------|
| ММ * 10 ⁴ | 4,06 | 3,51 | 3,42 | 3,00 | 3,02 |

На стадии роста полимерных цепей уменьшение сольватной оболочки молекул ММА облегчает взаимодействие мономера с активными центрами полимеризации, тем самым способствуя повышению скорости полимеризации, что проявляется в наших опытах в повышении выхода полимера за определенное время.

С другой стороны, как известно [1], в случае роста полимерных цепей по ионному механизму большую роль должна играть ϵ -среды. При снижении ϵ -среды, которое имеет место и в нашей системе, с увеличением концентрации бензола в бинарном растворителе усиливается взаимодействие

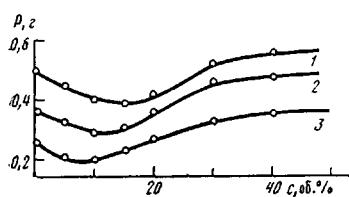


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость выхода полиметилметакрилата от концентрации бензола в ДМФ; содержание ММА в системе: 50 (1), 35 (2), 20 об. % (3)

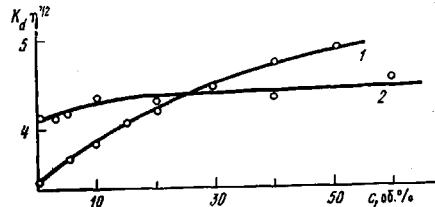


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $K_d^{1/2}$ от концентрации бензола в ДМФ; для ММА (1), для стирола (2)

макроанионов с противоионами фонового электролита. Вследствие этого понижается активность растущих анионов, уменьшается константа скорости роста, а значит должен снижаться и выход полимера.

Очевидно, при небольших добавках бензола к ДМФ снижение ϵ -среды обусловливает в первую очередь некоторое уменьшение выхода ПММА. При возрастании содержания бензола в системе в большей степени начинает сказываться уменьшение сольватной оболочки ММА, вследствие чего начинает проявляться облегчение взаимодействия молекул мономера с растущими макроанионами. Кроме того, увеличивается скорость диффузии молекул ММА к электроду, что приводит к повышению числа активных центров, образовавшихся в единицу времени. При этом выход полимера начинает увеличиваться, а молекулярная масса, как мы уже указывали выше, несколько снижается.

Все вышеуказанные эффекты в совокупности обусловливают довольно сложный характер зависимости выхода ПММА от концентрации бензола в бинарном растворителе ДМФ — бензол (рис. 3).

Интересно сравнить влияние бензола на электрохимически инициированную полимеризацию стирола и ММА.

Ранее нами было установлено, что при увеличении содержания бензола в системе выход полистирола снижается, причем с ростом концентрации бензола падение выхода замедляется.

Здесь на выход полимера также оказывают влияние ϵ -среды и уменьшение сольватной оболочки мономера с повышением концентрации бензола в растворителе ДМФ — бензол. Но в случае стирола, видимо, сольватная оболочка в ДМФ не столь велика, так как молекула менее полярна по сравнению с молекулой ММА. Поэтому эффект уменьшения сольватной оболочки для стирола с ростом концентрации бензола в растворите-

* ММ полимера измерена вискозиметрически.

рителе хотя и имеет место (о чем свидетельствует рост произведения $K_d\eta^{1/2}$, обнаруженный при полярографическом восстановлении стирола в среде ДМФ с различными добавками бензола), но оказывается на выходе полимера в меньшей степени. Заметим, что увеличение произведения $K_d\eta^{1/2}$ незначительно по сравнению с таковым для MMA (рис. 4).

Таким образом, в зависимости от полярности исследуемых винильных мономеров и их способности сольватироваться растворителем характер влияния бензола на электрохимически инициированную на катоде полимеризацию этих мономеров в ДМФ различен.

Украинский заочный
политехнический институт

Поступила в редакцию
14 IX 1979

Харьковский государственный
фармацевтический институт

Литература

1. *M. Шварц*, Анионная полимеризация, «Мир», 1971.
2. *П. А. Мельяновский, С. А. Михайленко, А. А. Котенко*, Приборы и техника эксперимента, 1961, № 4, 92.
3. *Л. А. Коршиков, Л. И. Кравцова, В. Д. Безуглый*, Электрохимия, 1974, 10, 106.
4. *А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Д. Риддиг, Э. Турс*, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 283.
5. *B. L. Funt, F. J. Blain, R. A. Young*, Amer. Chem. Soc. Polymer Prepr., 11, 1, 2, 1970.
6. *Т. Э. Липатова, Г. С. Шаповал, Е. С. Шевчук*, Высокомолек. соед., A13, 24449, 1971.
7. *А. П. Карпинец*, Кандидатская диссертация, Донецк, Ин-т физико-органической химии и углехимии, 1976.
8. *К. Швабе*, Труды IV Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 170.
9. *K. Schwabe*, Chem. Technik, 13, 723, 1961.

УДК 541.64:532.77:536.7

ОСОБЕННОСТИ ВЯЗКОУПРУГОГО ПОВЕДЕНИЯ РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ В ОБЛАСТИ РАССЛАИВАНИЯ

*Клыкова В. Д., Яновский Ю. Г., Кулезнев В. Н.,
Виноградов Г. В., Бризицкий В. И., Сельченков В. Л.*

Изучение вязкоупрого поведения ограничено смешивающихся полимерных систем, например растворов и расплавов смесей полимеров, представляет значительный интерес в связи с особенностями их аномального поведения, вызванного специфическим состоянием системы в критических областях составов и температур. Растворы смесей полимеров являются термодинамически устойчивой однофазной системой только в области довольно низкой концентрации. При увеличении последней наступает процесс расслоения системы. В области фазового расслоения полимеров происходит сложный комплекс явлений на молекулярном и надмолекулярном уровнях, а возникающие при этом системы представляют собой большой теоретический интерес и имеют практическую ценность в связи с особенностями их физико-механических свойств.

Например, установлено наличие максимума асимметрии рассеянного света [1], являющегося следствием критической опалесценции. Наблюдается сильное и постоянное сжатие полимерных клубков [2] в некотором температурном интервале (около T_{cr}). С другой стороны, имеются сведения [3] о межмолекулярной агрегации при переходе от гомогенного раствора к расслоению и дальнейшему высаживанию полимера, приводящей к увеличению времени релаксации дипольной поляризации.