

ступает при одних и тех же соотношениях компонентов. Сопоставление полученной диаграммы состояния с ранее описанными результатами по физико-механическим показателям данных смесей позволяет установить причину наблюдавшихся [9] экстремальных изменений этих свойств в области малых концентраций компонентов. Этой причиной является переход системы из гомо- в гетерогенное состояние, а появление экстремума удовлетворительно совпадает с бинодалью.

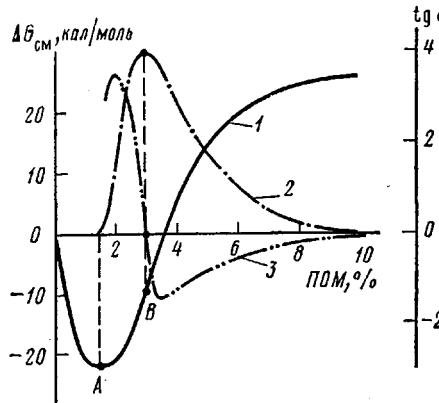


Рис. 3

Рис. 3. Концентрационное изменение свободной энергии смешения АБЦ с добавками ПОМ при 443 К (1), ее первой (2) и второй производной (3)

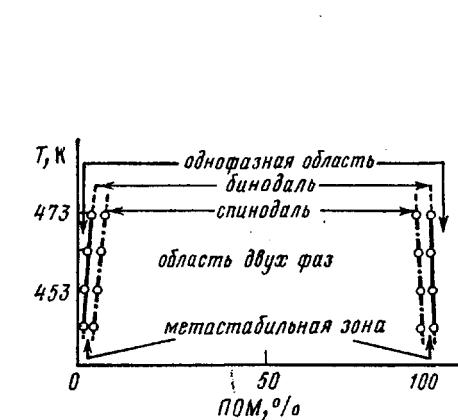


Рис. 4

Рис. 4. Диаграмма состояния смесей АБЦ – ПОМ

ЛИТЕРАТУРА

- Flory P. J. *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca – N. Y.: Cornell. Univ. Press, 1953, 549 p.
- Prigogine I., Trappenries M., Natov V. J. Chem. Phys., 1953, v. 21, № 3, p. 559.
- Flory P. J., Eichinger B. E., Orwoll R. A. *Macromolecules*, 1968, v. 1, № 3, p. 287.
- Eichinger B. E., Flory P. J. *Trans. Faraday Soc.*, 1968, v. 64, № 8, p. 2035.
- Koningsveld R., Kleitjens L. A. J. *Polymer Sci. Polymer Symp.*, 1977, v. 61, № 2, p. 221.
- Patterson D. *Macromolecules*, 1971, v. 4, № 3, p. 356.
- Френкель С. Я., Ельяшевич Г. К., Панов Ю. Н. В кн.: Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1970, с. 87.
- Лебедев Е. В., Шилов В. В., Липатов Ю. С. В кн.: Смеси и сплавы полимеров. Киев: Наукова думка, 1978, с. 53.
- Мамунья Е. П., Лебедев Е. В., Брюхнов Е. Н., Липатов Ю. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 5, с. 1008.

Институт химии высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
28.IV.1981

УДК 541.64 : 547.391.1

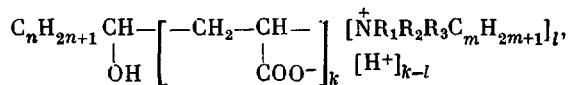
ДЛИНОЦЕПОЧЕЧНЫЕ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЕВЫЕ СОЛИ ТЕЛОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

**Мильгром А. Е., Бронштейн Л. М., Тивоненкова В. Е.,
Чеголя А. С.**

Полиакриловые кислоты (ПАК) и их производные, входящие в состав полимерных продуктов и композиций, широко применяют для шлихтования химических волокон [1–5]. Использование вместо ПАК теломеров акриловой кислоты позволяет улучшить поверхностно-активные свойства шлихтующих препаратов вследствие введения в гидрофильную молекулу ПАК длинноцепочечного радикала жирного спирта [6–8]. Настоящее

исследование посвящено возможности последующих превращений теломеров и полимеров акриловой кислоты, направленных на придание им новых потребительских свойств.

В работе синтезировали и исследовали нормальные и кислые тетраалкиламмониевые соли (ТАС) полиакриловой кислоты и ее теломеров общей формулы



где $n \geq 7$ и $m \geq 10$, R_1, R_2, R_3 — алкил, арил, алкарил и т. д. или углеводородная часть пиридиниевого цикла.

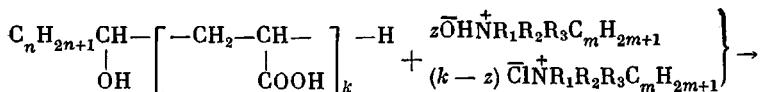
ТАС ПАК и ее теломеров получали нейтрализацией исходных кислот соответствующими тетраалкиламмониевыми основаниями (ТАО). Нейтрализацию проводили в концентрированных растворах. Образующиеся соли отфильтровывали, промывали водой до pH 6 и сушили в вакууме 0,6–1,3 кПа над KOH . В качестве исходных веществ при получении солей использовали ПАК, синтезированную в водном растворе [9]; теломеры на основе акриловой кислоты и октилового спирта (Т-1), а также промышленной фракции спиртов C_{10-18} (Т-2), полученные согласно методике работы [10], и растворы ТАО. ТАО синтезировали из тетраалкиламмонийгалогенидов (ТАГ) в присутствии анионита АВ-17-8Ч при постоянном перемешивании в течение 4–5 ч с выходами 80–97%. Использование ряда других анионитов (АРА-5п, АРА-8п, АРА-12п) не эффективно, и полученные гидроокиси содержат значительное количество ТАГ (30–60%). ТАО исследовали методом потенциометрического титрования на pH -метре pH 340 со стеклянным электродом.

На рис. 1 приведены кривые титрования ТАО соляной кислотой. Наличие на кривых одной точки перегиба свидетельствует о том, что в присутствии анионитов в условиях синтеза не происходит разложение ТАО и третичные амины не образуются.

На рис. 2 представлены кривые титрования теломеров и полимеров акриловой кислоты ТАО. Из рисунка видно, что характер кривых зависит от состава теломера и чистоты раствора ТАО. При использовании достаточно чистых ТАО (степень превращения в гидроокись ~90–97%) на кривых титрования исходных теломерных кислот (рис. 2, а) видны две точки перегиба, свидетельствующие о различной кислотности индивидуальных компонентов теломеров. На кривых титрования ПАК ($[\eta]^{30^\circ}_{H_2O} = 0,71; M = 155\,000$ [9]) есть только одна точка перегиба, что связано с усреднением поведения карбоксильных групп в макромолекулах высокой молекулярной массы. ПАК при титровании ведёт себя аналогично мономерной кислоте.

Титрование полимерных и теломерных кислот растворами ТАО, содержащими 25–60% ТАГ, характеризуется падением pH в начальный момент титрования (рис. 2, б, кривые 2 и 4). Явление понижения pH раствора было замечено Фельдштейном и Зезиным [11] при смешивании поликислот (например, полиакриловой) с катионным ПАВ (октадецилтриметиламмонийбромидом). Фельдштейн и Зезин объяснили это явление протеканием реакции образования солевого комплекса полизелектролит — детергент, сопровождавшейся выделением в раствор ионов низкомолекулярной кислоты.

В нашем случае при титровании полимерных и теломерных кислот растворами ТАО, содержащими 25–60% ТАГ, подобный нетрадиционный ход кривых может быть связан со следующим обстоятельством: при добавлении первой порции нейтрализующего раствора более реакционноспособное ТАО пейтравлизует звенья ПАК, затем ТАГ, содержащийся в гидроокиси в качестве примеси, взаимодействует с карбоксильными группами с выделением HCl , что приводит к падению pH .



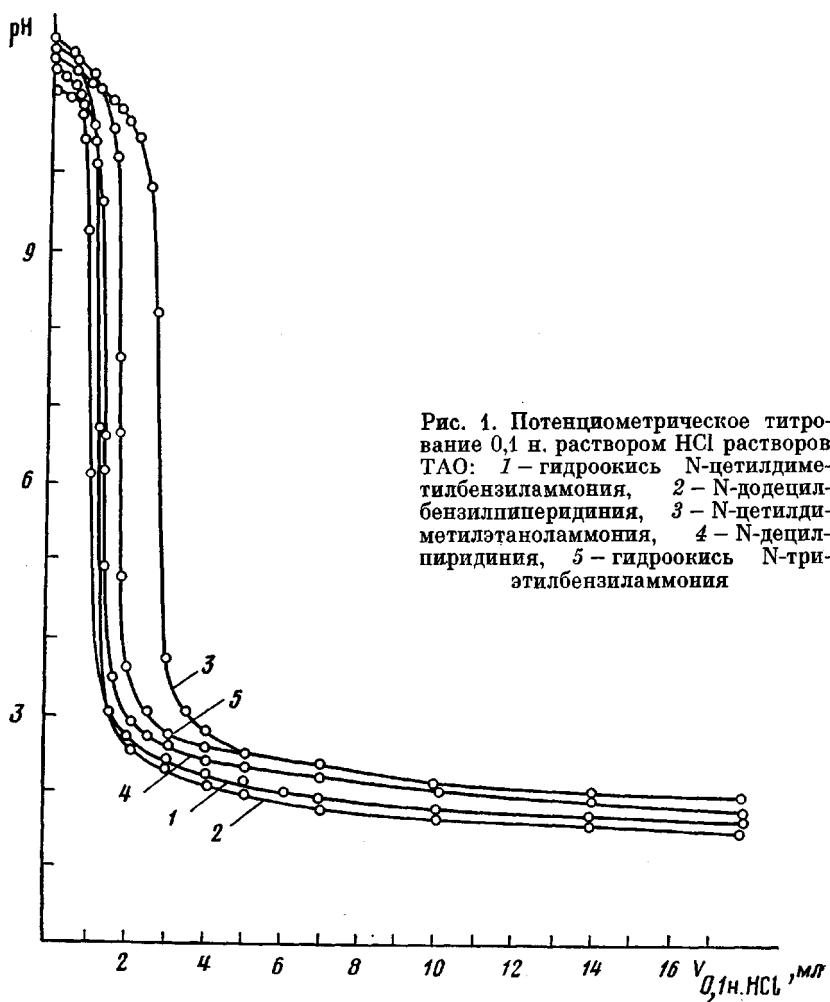


Рис. 1. Потенциометрическое титрование 0,1 н. раствором HCl растворов ТАО: 1 – гидроокись N -пентилдиметилбензиламмония, 2 – N -додецилбензилпиридиния, 3 – N -пентилдиметилэтаноламмония, 4 – N -декилпиридиния, 5 – гидроокись N -триэтилбензиламмония

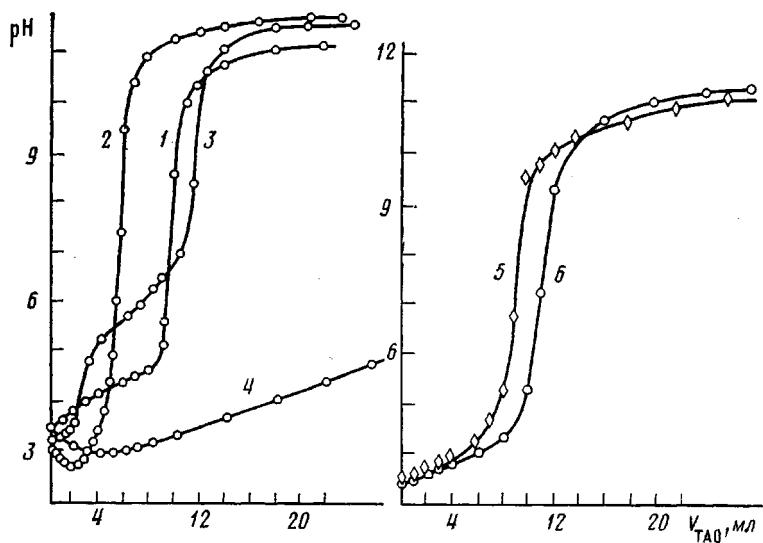


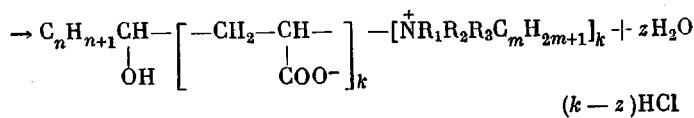
Рис. 2. Потенциометрическое титрование теломеров (1–4) и полимеров (5, 6) акриловой кислоты растворами гидроокисей N -декилпиридиния (1), N -пентилдиметилбензиламмония (2), N -октадецилдиметилбензиламмония (3, 4, 6; выход 90 (3, 6) и 43% (4)) и N -пентилпиридиния (5). 1, 2 – Т-2; 3, 4 – Т-1

Состав и свойства ТАС теломеров и полимеров акриловой кислоты

| Исходные соединения, используемые для получения ТАС | | N, % | | T [°] пл | Выход ТАС, % | Диаметр зоны подавления роста тест-микроорганиз- мов *, мм [13] | | Поверхност- ное натяже- ние 0,2%-но- го водного раствора, мН/м ** |
|---|--|---------|----------------|----------------------|-----------------|---|-----------------------------------|--|
| теломер или полимер | тетраалкиламмониевое основание | найдено | вычис- лено | | | патогенного стафилок- окка | патогенной кишечной палочки | |
| $\text{C}_{7}\text{H}_{15}-\text{CH}-[\text{CH}_2-\text{CH}-]_{3,8}-\text{H}$ OH COOH | Гидроокись N-цетилдиметил- бензиламмония | 2,99 | 3,01 | 134–137 | 96 | 3 | 0 | 48,1 |
| | 70% гидроокиси N-три- этилбензиламмония и 30% гидроокиси N-доде- цилбензилпиреридиния | 3,77 | 3,45 | 46–48 | 85 | 4 | 4 | 56,9 |
| | Гидроокись N-додецилбен- зилпиреридиния | 3,05 | 3,12 | 128–131 | 88 | 14 | 4 | 53,8 |
| | Гидроокись N-додецилди- метилэтаноламмония | 3,87 | 3,96 | 155–158 | 91 | 21 | 10 | 62,8 |
| $(\text{C}_{6}-\text{H}_{11})\text{алкил}-\text{CH}-[\text{CH}_2-\text{CH}-]_{4,9}-\text{H}$ OH COOH | Гидроокись N-децилпири- диния | 4,32 | 4,35 | 156–159 | 85 | 38 | 18 | 43,8 |
| | Гидроокись N-цетилдиме- тилбензиламмония | 2,99 | 3,03 | 184–186 | 97 | 2 | 0 | 68,3 |
| ПАК | Гидроокись N-децилпири- диния | 5,03 | 4,81 | 175–177 | 93 | 22 | 10 | 68,7 |
| | N-цетилпири- диния | 3,57 | 3,73 | 185–187 | 95 | 15 | 2 | 63,4 |

* ПАК не обладает антимикробными свойствами.

** Определение σ вблизи критической концентрации мицеллообразования не представляется возможным из-за низкой растворимости ТАС. Поверхностное на-
тяжение 0,2%-ного водного раствора ПАК равно 69,8 мН/м.



Образующаяся при этом ТАС выпадает в осадок.

При добавлении следующей порции раствора ТАО взаимодействует с HCl с образованием ТАГ, который в свою очередь вновь участвует в реакции с теломерной и полимерной кислотами с образованием ТАС и HCl. Падение pH происходит до того момента, пока ТАС некоторой степени замещения не образует устойчивую буферную смесь, обеспечивающую увеличение pH, несмотря на выделение небольших количеств HCl при последующем титровании.

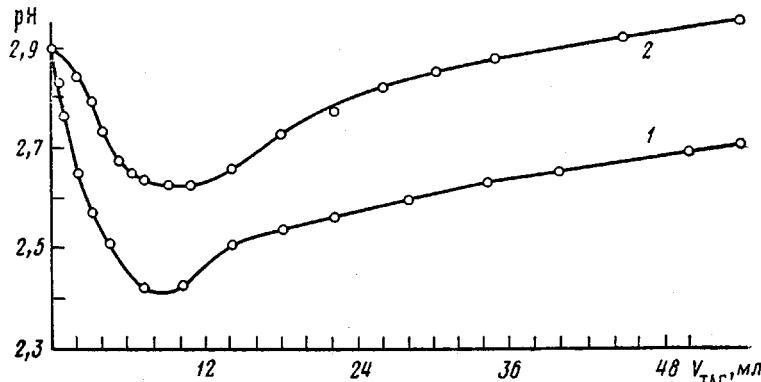


Рис. 3. Потенциометрическое титрование растворов ПАК 2%-ными растворами N-октадецилдиметилбензиламмонийхлорида (1) и N-декилпиридинийхлорида (2)

Это предположение подтверждается тем, что при титровании полимера акриловой кислоты ТАГ также наблюдали падение pH (рис. 3) и появление осадка ТАС, хотя pH ТАГ лежит в пределах 5,5–6,5, а pH раствора ПАК ~ 2,9–3,0. Однако степень замещения и выходы полученных таким образом ТАС невелики.

Как известно, тетраалкиламмониевые соли обладают бактерицидным действием [12], поэтому были определены первичные микробиологические характеристики синтезированных ТАС. Некоторые свойства ТАС представлены в таблице. Как видно, многие соли обладают бактерицидным действием по отношению к патогенным стафилококку и кишечной палочке. Тетраалкиламмониевые соли ПАК и ее теломеров обладают лучшими поверхностно-активными свойствами по сравнению с исходными полимерными кислотами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Marek O., Tomka M. Акриловые полимеры. М.–Л.: Химия, 1966, с. 276.
2. Blumenstein C. R. Text. Chem. Color, 1971, v. 3, № 3, p. 62.
3. Аракава М., Накамура Й., Ариеси А. Пат. 15832 (Япония). – Опубл. в РЖХим, 1971, 15C1253П.
4. Walter A. T., Bryant G. M., Purcell C. L. Pat. 3321819 (USA). – Опубл. в РЖХим, 1969, 4C1076П.
5. Völker T., Knöll H. Pat. 1113090 (GFR). – Опубл. в РЖХим, 1963, 6T49П.
6. Yamada K., Morita H. J. Japan Oil Chem. Soc., 1973, v. 22, № 12, p. 790.
7. White W. W., Jung H. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1974, № 45, p. 197.
8. Кожевов А. Г., Тивоненкова В. К., Чеголя А. С. Синтетические волокна. М.: НИИТЭХим, 1978.
9. Кожевов А. Г., Ситникова Г. Г., Ильяшенко Р. М., Харьков С. Н., Шляхов В. Н. Хим. волокна, 1975, № 2, с. 44.
10. Тивоненкова В. К., Кожевов А. Г., Чеголя А. С. В кн.: Поверхностно-активные вещества (синтез и свойства). Калинин: Изд-во КГУ, 1980, с. 70.

11. Фельдштейн М. М., Зезин А. Б. Молек. биол., 1974, т. 8, вып. 1, с. 142.
12. Goldberg A. A., Bessy D. M. Pat. 703477 (Great Britain). – Опубл. в РЖХим, 1955, 30202.
13. Вольф А. А., Мес А. И. Волокна специального назначения. М.: Химия, 1971, с. 158.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию
28.IV.1981

УДК 541.64 : 532.72 : 536.7

ДИФФУЗИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СМЕШЕНИЯ В СИСТЕМАХ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТЫ – РАСПЛАВЫ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Чалых А. Е., Друэ Н. И., Крейтус А. Э.

В работах [1, 2] описаны закономерности диффузии гомологического ряда предельных углеводородов в расплавах ПЭ и статистических сополимеров этилена с винилацетатом (СЭВА) в широком диапазоне температур и составов. Отмечено, что значительное влияние на диффузионные характеристики оказывают состав сополимеров, термодинамическая неидеальность растворов, ММ углеводородов. В частности, было показано, что

Таблица 1

Зависимость коэффициента диффузии от состава сополимеров при 120°

| Полимер | Содержание ВА, вес. % | $D (0) \cdot 10^6$, см ² /с | | | |
|---------|--------------------------|---|---------------------------------|--------|---------------------------------|
| | | ОЭА-8 | C ₁₈ H ₃₈ | ОЭА-10 | C ₂₄ H ₅₀ |
| ПЭНП * | – | – | 1,905 | 1,730 | 1,520 |
| СЭВА-7 | 6,6 | – | – | 1,884 | 1,585 |
| СЭВА-12 | 11,6 | 1,841 | 1,738 | 1,603 | 1,514 |
| СЭВА-29 | 28,9 | 1,479 | 1,549 | 1,303 | 1,462 |
| СЭВА-45 | 45,0 | 0,944 | 1,380 | 1,096 | 1,047 |

* Полиэтилен низкой плотности.

Примечание. Диффузанты ОЭА-8 и C₁₈H₃₈, а также ОЭА-10 и C₂₄H₅₀ имеют близкие ММ.

Таблица 2

Характеристики диффузантов [7]¹

| Олигоэфир-акрилат | Число групп CH ₂ | M | Показатель преломления | ρ, г/см ³ |
|-------------------|--------------------------------|-----|---------------------------|----------------------|
| ОЭА-5 | 5 | 240 | 1,4578 | 1,0094 |
| ОЭА-6 | 6 | 254 | 1,4584 | 0,9989 |
| ОЭА-8 | 8 | 282 | 1,4596 | 0,9810 |
| ОЭА-10 | 10 | 310 | 1,4605 | 0,9663 |

между ММ и коэффициентом взаимодиффузии углеводородов в расплавах полиолефинов существует зависимость $D = k \cdot M^{-b}$, где для ПЭ $b = 1,45$, а с ростом содержания винилацетата в цепи макромолекулы значение b уменьшается до 0,77. Представляло интерес для другого класса олигомерных диффузантов, имеющих иную природу концевых групп, проследить влияние молекулярных параметров компонентов на диффузию в расплавах полиолефинов.

В качестве объектов исследования использовали ПЭ и статистические сополимеры СЭВА различного состава. Характеристики объектов исследования совпадают с представленными в работе [1]. Состав сополимеров и коэффициенты взаимодиф-