

стка постоянства скорости (рис. 2) в отличие от полимеризации  $D_3$  на *втор*- $C_4H_9Li$  [7], когда скорость процесса пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора.

Таким образом, показана возможность количественного превращения  $D_3$  в полимерный силоксановый блок под действием инициатора Li-ПВТМС и определены условия неравновесного протекания данного процесса. При этом обнаружено существенное отличие его от полимеризации  $D_3$  под действием *втор*- $C_4H_9Li$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Наметкин Н. С., Дургарьян С. Г., Кожухова И. Н., Филиппова В. Г., Новицкий Э. Г. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 6, с. 1206.
2. Наметкин Н. С., Хотимский В. С., Дургарьян С. Г. Докл. АН СССР, 1966, т. 166, № 5, с. 1118.
3. Гладкова Н. К., Колбановская Е. Ю., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С. Докл. АН СССР, 1978, т. 242, № 1, с. 114.
4. Несмиянов А. Н., Кочешков К. А. Методы элементоорганической химии. Литий. М.: Наука, 1968, с. 105.
5. Saam J. C., Gordon D. J., Lindsey S. Macromolecules, 1970, v. 3, № 1, p. 1.
6. Zilliox J. G., Roovers J. E. L., Bauwaters S. Macromolecules, 1975, v. 8, № 5, p. 573.
7. Гладкова Н. К., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С. Докл. АН СССР, 1979, т. 244, № 1, с. 86.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию  
11.XI.1980

УДК 541.64:547.39

### СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА С ДИЭТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

Черненкова Ю. П., Зильберман Е. Н., Шварева Г. Н.

Сополимеры акрил- и метакриламида с аминоалкиловыми эфирами акриловой и метакриловой кислот призывают в качестве флокулянтов при производстве бумаги [1, 2]. В данной работе изучали сополимеризацию до глубоких степеней превращения двух пар мономеров: акриламид — диэтиламиноэтоксиметакрилат (ДЭАЭМ) (система I) и акриламид — гидрохлорид ДЭАЭМ (система II). Представляло интерес определить константы сополимеризации в указанных системах и найти их зависимость от глубины превращения. При этом учитывали, что значения относительных активностей мономеров в ходе сополимеризации до глубоких степеней конверсии могут меняться [3, 4].

Исходные вещества имели константы, совпадающие с приведенными в литературе. Сополимеризацию системы I в ацетоне ( $60^\circ$ , инициатор ДАК) проводили в стеклянных ампулах, сополимеризацию системы II в воде ( $70^\circ$ , инициатор  $K_2S_2O_8$ ) — в колбе с обратным холодильником. При сополимеризации компонентов системы I до неглубоких степеней превращения состав сополимеров рассчитывали по содержанию в реакционной смеси непрореагировавших мономеров, определенному методом ГЖХ; при глубоких степенях превращения — по содержанию в сополимерах общего азота и аминного азота (титрованием хлорной кислотой в ледяной уксусной кислоте). Для системы II состав осажденных ацетоном сополимеров находили по содержанию в них азота и ионов хлора. Кинетические кривые для систем I и II снимали соответственно гравиметрическим методом и определением содержания непрореагировавших мономеров (бромид-броматный метод).

На рис. 1 приведены результаты экспериментов по определению зависимости состава сополимеров и состава исходных мономерных смесей при степенях превращения 5—10% для обеих изученных систем. На основании этих данных с использованием линеаризованной формы уравнения состава сополимера [5] и метода наименьших квадратов определены относительные активности (табл. 1), из которых видно, что сополимеризация акриламида ( $M_1$ ) с ДЭАЭМ близка к идеальной ( $r_1 \approx r_2 \approx 1$ ). При переходе к си-

системе II уменьшается относительная активность первого и увеличивается относительная активность второго компонента. Меньшая реакционная способность акриламида по сравнению со стерически более затрудненным гидрохлоридом ДЭАЭМ при взаимодействии с обоими радикалами может быть обусловлена специфическим строением гидрохлорида: образованием в молекуле этого соединения шестичленной замкнутой системы, в которой имеется электростатическое притяжение между положительно заряжен-

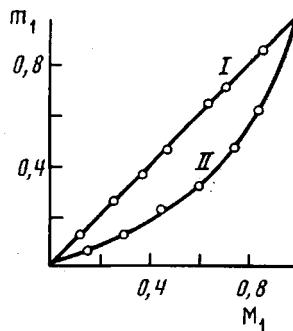


Рис. 1. Зависимость соотношения концентраций мономеров от состава мономерной смеси в системах I и II. Общая начальная концентрация мономеров 20 вес. %

ным атомом аммонийного азота и карбонильным атомом кислорода остатка метакриловой кислоты, электронная плотность у которого повышена. Это притяжение обуславливает усиление делокализации неспаренного электрона, появляющегося у  $\alpha$ -углеродного атома, и, следовательно, относительную стабильность соответствующего радикала по сравнению с радикалом акриламида, т. е. большую реакционную способность мономерного гидрохлорида ДЭАЭМ, чем акриламида, вследствие чего  $k_{12} > k_{11}$  ( $r_1 < 1$ ) и  $k_{22} > k_{21}$  ( $r_2 > 1$ ). В отличие от системы метакриламид — гидрохлорид ДЭАЭМ [2] в рассматриваемой системе электростатическое отталкивание между одноименно заряженными макрорадикалом и мономером, по-видимому, не способствует заметному понижению константы  $k_{22}$ .

На рис. 2 приведены кинетические кривые сополимеризации для систем I и II. Из графиков изменения концентрации каждого из мономеров

Таблица 1  
Значения констант сополимеризации

Система	По начальному составу	С учетом состава при глубоких степенях превращения
I	$r_1 = 0,99 \pm 0,04$ $r_2 = 0,97 \pm 0,08$	$r_1 = 0,88 \pm 0,08$ $r_2 = 0,89 \pm 0,26$
II	$r_1 = 0,29 \pm 0,05$ $r_2 = 3,31 \pm 0,29$	$r_1 = 0,24 \pm 0,01$ $r_2 = 3,02 \pm 0,55$

Таблица 2  
Значения «мгновенного» состава сополимера и состава мономерной смеси для систем I и II

Конверсия	$F_1$	$f_1$	Конверсия	$F_1$	$f_1$
Система I			Система II		
0	0,886	0,829	0	0,689	0,853
0,052	0,854	0,832	0,209	0,675	0,907
0,090	0,876	0,832	0,464	0,772	0,962
0,311	0,877	0,845	0,542	0,781	0,973
0,532	0,887	0,853	0,602	0,762	0,964

во времени для ряда степеней превращения мы находили [4] значения текущего содержания акриламида в мономерной системе  $f_1$ , а по тангенсам углов наклона касательных к этим кривым при тех же степенях превращения (по соответствующим значениям скоростей убыли концентрации мономеров) — значения «мгновенного» содержания акриламида в сополимерах  $F_1$ . Полученные данные приведены в табл. 2. Далее, пользу-

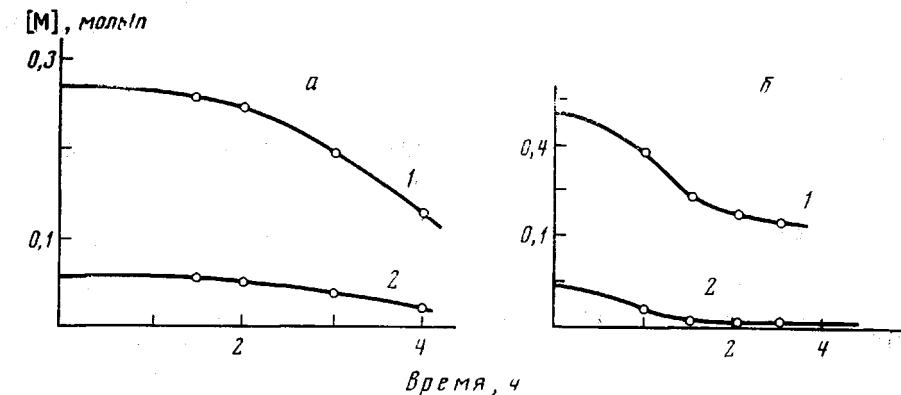


Рис. 2. Кинетические кривые изменения содержания мономеров при сополимеризации в системе I (а) в 30%-ном растворе ацетона при  $60^\circ$  и в системе II (б) в 30%-ном водном растворе при  $70^\circ$ . Соотношение мономеров в исходных смесях 65 : 35 (по массе): 1 — акриламид, 2 — ДЭАЭМ или его гидрохлорид, [M] — концентрация мономера

заясь линеаризованным уравнением состава сополимера, в системе координат

$$\frac{f_1(1-2F_1)}{F_1(1-f_1)} - \frac{f_1^2(F_1-1)}{F_1(1-f_1)^2} [6]$$

были нанесены точки, соответствующие различным степеням превращения. Эти точки вполне удовлетворительно легли на прямые линии, полученные расчетным путем на основании значений  $r_1$  и  $r_2$ , найденных по начальным скоростям, что свидетельствует о практическом постоянстве относительных активностей этих мономеров в течение всего процесса сополимеризации.

В системах метакриламид — метакриловая кислота и метакриламид — метакрилат натрия [4] значения  $r_1$  и  $r_2$  в ходе полимеризации меняются, а в системах, изученных в данной работе,  $r_1$  и  $r_2$  постоянны. Это может быть связано с тем, что ДЭАЭМ и его гидрохлорид вследствие наличия в них амино- и аммонийной групп в условиях полимеризации препятствуют автоассоциации акриламида, которая, по данным работы [7], несет частичную ответственность за изменения  $r_1$  и  $r_2$  в других системах. Кроме того, аминогруппа в ДЭАЭМ и аммонийная группа в гидрохлориде ДЭАЭМ отдалены от двойной связи в мономере и неспаренного электрона в радикале цепочки, состоящей из четырех атомов. В то же время в метакриловой кислоте и ее соли функциональные группы и реакционные центры расположены в непосредственной близости друг от друга.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Беров М. Б., Соловский М. В., Панарин Е. Ф., Шапченко В. М., Жукова М. В., Кропачев В. А. Ж. прикл. химии, 1977, т. 50, № 1, с. 126.
- Зильберман Е. Н., Черненкова Ю. П., Шварева Г. Н., Кумакшева А. К. В кн.: Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. Горький: ГГУ им. Н. И. Лобачевского, 1978, вып. 3, с. 20.
- Мягченков В. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Казань: КХТИ им. С. М. Кирова, 1974, 29 с.

4. Зильберман Е. Н., Наволокина Р. А., Куварзина О. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2006.
5. Алфрей Т. А., Борер Дж., Марк Г. Сополимеризация. М.: Изд-во иностр. лит., 1959, с. 18.
6. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1979, с. 349.
7. Абрамова Л. И., Зильберман Е. Н., Чугунова Л. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 11, с. 813.

Дзержинское производственное  
объединение «Оргстекло»

Поступила в редакцию  
12.XI.1980

УДК 541.64:539.2:532.77

## РЕГУЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

*Киреева Н. К., Семчиков Ю. Д., Емельянов Д. Н.*

В ряде случаев в практике находят применение водорастворимые полимерные электропроводящие композиции, например при изготовлении электропроводящих клеев и паст медицинского назначения. Электропроводность подобных композиций достигается введением низкомолекулярного электролита. Однако добавки некоторых солей наряду с обеспечением необходимой электропроводности системы оказывают высаливающее действие на полимер [1]. Последнее способствует интенсивному старению композиции во времени, что приводит к потере ценных реологических свойств и в конечном итоге к фазовой несовместимости системы. Поэтому изучение процесса старения водных солевых растворов полимеров и изыскание методов стабилизации их свойств представляется актуальной задачей как в теоретическом, так и в практическом отношении.

Исследование влияния неорганических солей на вязкостные свойства растворов ПВС посвящены работы [2, 3], в которых показано, что причиной изменения вязкости полимерного раствора в присутствии электролитов является взаимодействие их ионов с молекулами растворителя, а также с функциональными группами ПВС.

В настоящей работе изучены особенности структурообразования в водных концентрированных растворах ПВС в присутствии NaCl и влияние на этот процесс добавок органических веществ, обладающих поверхностно-активными свойствами.

Использовали промышленный ПВС с содержанием ацетатных групп 1,6% и  $M_w = 4,2 \cdot 10^4$ , реактивы марки х. ч., дистиллиированную воду. Растворы ПВС в воде, содержащие NaCl, готовили одновременным растворением всех компонентов при 90–100° при постоянном перемешивании в течение 3 ч и хранили при комнатной температуре. О развитии структурообразования в солевом растворе ПВС судили по изменению модуля эластичности  $E_{\text{эл}}$  и вязкости системы в процессе ее хранения. Регистрацию кривых развития деформации для определения  $E_{\text{эл}}$  осуществляли на приборе Шведова, описанном в работе [4], при малом напряжении сдвига  $\tau$ , не вызывающем течения системы. Вязкость растворов определяли на реовискосметре Хеппнера.

На рис. 1 представлена зависимость  $E_{\text{эл}}$  и эффективной вязкости  $\eta_{\text{эфф}}$  12%-ного раствора ПВС, содержащего различное количество NaCl, от времени хранения. Из рисунка видно, что по мере увеличения содержания соли в растворе наблюдается возрастание скорости изменения вязкости и модуля эластичности, что свидетельствует об ускорении процесса структурообразования в системе. При концентрации NaCl выше 3% происходит разделение системы на две фазы сразу же после ее приготовления.

Введение в водные солевые растворы ПВС изопропилового спирта (ИПС) и изомасляной кислоты (ИМК) приводит к стабилизации эластических и вязкостных свойств растворов. Из представленных на рис. 2 зависимостей  $E_{\text{эл}}$  и  $\eta_{\text{эфф}}$  системы ПВС – H<sub>2</sub>O – NaCl – ИПС (ИМК) от времени старения следует, что эти добавки в определенном соотношении с