

(т. пл. 63°), 4,4'-диаминодифенилметан (т. пл. 88–89°); 4,4'-диаминодифенилсульфов (т. пл. 177–178°) очищали перекристаллизацией.

Диангидрид I и диамин II были синтезированы в ИВС АН СССР, остальные пиримидинсодержащие соединения были получены в ИОХ СО АН СССР.

Синтез полимеров. На первой стадии синтеза получали полиамидокислоты в растворе в ДМФ или в DMAA по стандартной методике. Циклизацию пленок толщиной 20–30 мкм проводили стандартным нагреванием до 350–400°. Деформационно-прочностные характеристики полимеров определяли на приборе УМИВ. Изучение термической стабильности полимеров проводили на дериватографе в атмосфере воздуха при скорости нагревания 5 град/мин [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Котон М. М., Мамаев В. П., Дубнова А. М., Некрасова Е. М. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 10, с. 792.
2. Hearth D. R., Wirth J. J. Pat. 3956320 (USA).— Опубл. в РЖХим, 1976, 24Н163П.
3. Котон М. М., Жукова Т. И., Флоринский Ф. С., Киселева Т. М., Лайус Л. А., Сазанов Ю. Н. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 1, с. 43.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
13.X.1981

МАССОПЕРЕНОС В ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЯХ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ

Толмачев И. А.

Известно, что при введении в водные дисперсии карбоксилсодержащих полимеров нейтрализующих щелочных агентов происходит набухание или растворение полимерных частиц [1], обусловленное процессами массопереноса компонентов сосуществующих фаз через межфазную границу.

Особенности этих процессов были изучены на ряде тройных сополимеров бутилакрилата (БА), метил- или бутилметакрилата (ММА, БМА) и метакриловой кислоты (МАК) с $M=2,5 \cdot 10^5$ (таблица).

Исходные сополимеры

Сомономеры	Содержание сомономеров, вес. %	ρ , кг/м ³	T_c , °	R , нм
БА	50			
ММА	45			
МАК	5			
БА	58			
ММА	35			
МАК	7			
БА	30			
БМА	58			
МАК	12			
БА	45			
ММА	35			
МАК	20			
БА	40			
ММА	30			
МАК	30			

Степень набухания полимерных частиц в водных дисперсиях α оценивали вискозиметрически на реовискозиметре Хепплера с использованием для расчета α уравнения Де-Бройна [2].

Зависимости, характеризующие изменение скорости набухания частиц карбоксилодержащих сополимеров в присутствии щелочи (рис. 1), свидетельствует о наличии двух стадий процесса, протекающих с различной скоростью.

Первую стадию быстрого возрастания эффективного объема полимерных частиц обычно связывают с взаимодействием молекул щелочи с поверхностью частиц, изменением конформации поверхностных молекул при ионизации и набухании поверхностного слоя [3]. С учетом высокой скорости нейтрализации карбоксильных групп молекулами щелочи можно полагать, что кинетика процесса должна лимитироваться диффузионными процессами. Проведенный по соответствующему диффузионному уравнению расчет (диффузионное уравнение для сферы на начальном отрезке кинетической кривой сорбции) дал значения коэффициентов диффузии D на несколько порядков меньше значений D при диффузии низкомолекулярных электролитов в полимеры [4]. Это дало возможность предположить, что процесс набухания частиц определяется диффузией полимерных молекул в дисперсионную среду. Для расчета коэффициентов диффузии на данном участке кинетической кривой D_1 , воспользовались решением уравнения, описывающего массоперенос от стационарной границы сферической частицы радиуса R [5]

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi R^2 \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_R D$$

Принимая, что концентрация полимера в дисперсионной среде в начальный момент равна нулю, а концентрация на межфазной границе равна его плотности, можно записать выражение для изменения степени набухания частиц

$$\begin{aligned} \frac{d[R(\alpha+1)^{1/2} - R]}{dt} &= \\ &= \frac{D_1 \Phi_0}{\rho} \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{(\pi D_1 t)^{0.5}} \right], \end{aligned}$$

где Φ_0 — концентрация полимера в частице, $\text{г}/\text{см}^3$; ρ — плотность полимера, $\text{г}/\text{см}^3$.

Значения α и t , отвечающие условию нулевой концентрации полимера в дисперсионной среде, получали построением касательных к началу кинетических кривых.

Коэффициенты диффузии, отвечающие второму участку кинетической кривой D_2 , рассчитывали по аналогичному выражению с учетом концентрации полимера в дисперсионной среде c

$$\frac{d[R(\alpha+1)^{1/2} - R]}{dt} = \frac{D_2 (\Phi_0 - c)}{\rho} \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{(\pi D_2 t)^{0.5}} \right]$$

Рассчитанные таким образом коэффициенты диффузии приведены на рис. 2 в зависимости от содержания в составе сополимеров карбоксильных групп и концентрации электролита.

Характер зависимости D_1 от содержания групп COOH и концентрации NaOH связан с многообразием факторов, определяющих процесс диффузионного движения макромолекул с ионизируемыми группами. В частности, экстремальный характер зависимостей в области содержания групп COOH 5–12% свидетельствует о том, что увеличение энергии межмоле-

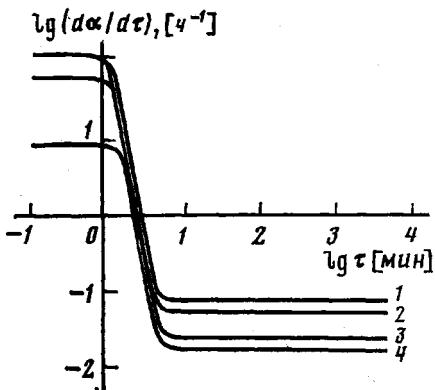


Рис. 1. Изменение логарифма скорости набухания частиц в процессе обработки NaOH ($c=0,125$ моль/л) полиакрилатов с содержанием карбоксильных групп, вес.%: 1 – 5, 2 – 7, 3 – 12, 4 – 20

кулярного взаимодействия при содержании групп COOH > 7% (за счет усиления водородного связывания) начинает преобладать над энергией гидратации ионизированных участков макромолекул; при дальнейшем увеличении содержания ионизируемых групп (> 12%) положение меняется на обратное. Для зависимости D_1 от концентрации NaOH наличие экстремума обусловлено, вероятно, электровязкостным эффектом — разворачиванием цепей при ионизации — и последующим уменьшением эффекта за счет экранирования заряженных групп избытком противоионов.

Более низкие значения D_2 свидетельствуют о том, что лимитирующей стадией суммарного процесса является диффузия макромолекул, находящихся в объеме полимерных частиц, протекающая крайне медленно (при

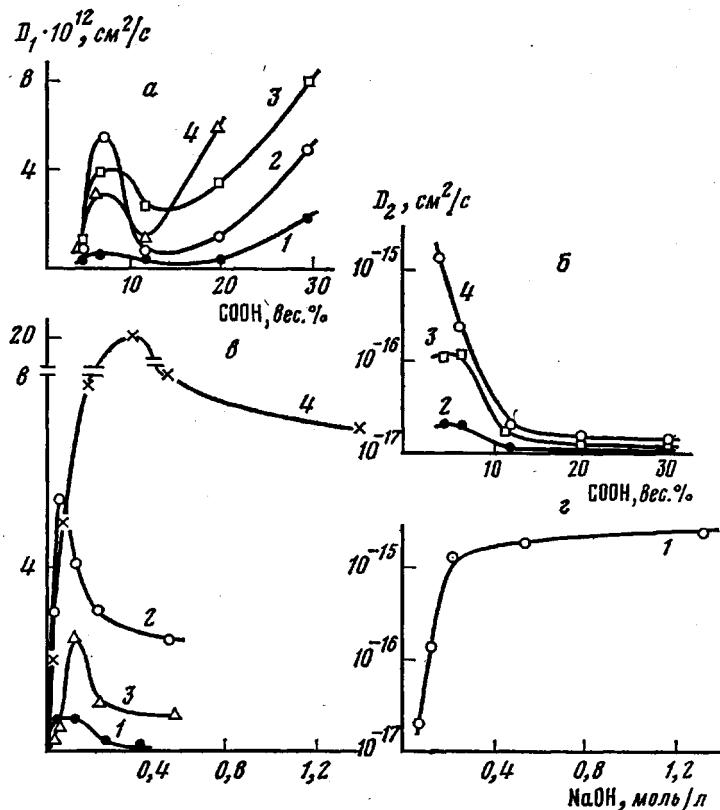


Рис. 2. Зависимость коэффициентов диффузии полимера в дисперсионную среду при поверхностном (а, в) и объемном (б, г) набухании поликарбонатов от содержания карбоксильных групп (а, б) и от концентрации щелочи (в, г): а, б — концентрация NaOH, моль/л: 1 — 0,035, 2 — 0,069, 3 — 0,124, 4 — 0,226; в, г — содержание карбоксильных групп в полимере, вес.%: 1 — 5, 2 — 7, 3 — 12, 4 — 30

комнатной температуре процесс набухания частиц завершается через 4–6 мес. с момента введения электролита). Характер зависимости D_2 от регулирующих факторов (рис. 2, б, г) здесь иной, так как процесс определяется не только природой полимера и составом среды, но и состоянием полимера в поверхностном слое. В данном случае процесс набухания связан с массопереносом сегментов макромолекул через границу, разделяющую набухший поверхностный слой от объема частиц. По-видимому, сегментальная подвижность в данных условиях в большей степени зависит от межмолекулярного связывания, чем от степени гидратирования, о чём свидетельствует понижение D_2 при увеличении концентрации COOH (рис. 2, б). Характер зависимости D_2 от концентрации NaOH (рис. 2, г)

свидетельствует о том, что сегментальная подвижность увеличивается при увеличении концентрации электролита, по-видимому, до значений, отвечающих предельной степени ионизации, после чего остается постоянной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wesslau H. Makromolek. Chem., 1963, B. 69, S. 220; Верхоланцев В. В. Коллоидн. ж., 1969, т. 31, № 4, с. 488; Grahm N. B., Holden H. W. Polymer, 1970, v. 11, № 4, p. 498; Ito Yoshio, Shishido Shunshue. Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, v. 44, № 2, p. 3341.
2. Мийлен Д. А., Езриев А. И., Лебедев А. В., Пейзнер А. Б. В кн.: Проблемы синтеза; исследование свойств и переработка латексов. М.: ЦНИИнефтехим, 1971, с. 54.
3. Таубман А. Б. Лакокрасочные материалы и их применение, 1964, № 1, с. 9.
4. Моисеев Ю. В., Заиков Г. Е. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. М.: Химия, 1979, с. 139.
5. Гришин Б. С., Тугорский И. А., Потапов Е. Э. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 1, с. 130.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
13.X.1981

УДК 541.64:547.371

СООЛИГОМЕРЫ БУТИЛВИНИЛОВОГО ЭФИРА, СОДЕРЖАЩИЕ ЭПОКСИДНЫЕ ГРУППЫ

*Трофимов Б. А., Минакова Т. Т., Беляев В. И.,
Кульгавова Т. В., Григоренко В. И.*

Полибутилвиниловый эфир (ПБВЭ) — продукт многотонажного производства — давно нашел применение в практических целях. Благодаря отличным пластифицирующим свойствам его используют в качестве пластифицирующих добавок, присадок к моторным смазочным маслам и гидротормозным жидкостям. Успешно применяется полибутилвиниловый эфир в медицине [1, 2].

Однако отсутствие активных групп в полимере накладывает существенные ограничения на применение ПБВЭ в новых областях техники. Проблема создания новых полезных реакционноспособных продуктов на базе промышленного бутилвинилового эфира остается актуальной.

Цель настоящего исследования — получение реакционноспособных и отверждаемых олигомеров бутилвинилового эфира и винилглицидилового диэфира этиленгликоля (ВГЭ).

Исходные мономеры имели следующие константы. БВЭ: $T_{кип}=336$ К, n_D^{20} 1,4026, d_4^{20} 0,7792 г/см³; ВГЭ: $T_{кип}=349$ К/800 Па, n_D^{20} 1,4480, d_4^{20} 1,0333 г/см³. Реакцию проводили при 333–335 К в течение 40–60 ч в присутствии ДАК при различных исходных соотношениях мономеров [3].

Соолигомеры представляют собой вязкие желтые смолы, растворимые в бензоле, ацетоне, диоксане, диэтиловом эфире, нерастворимые в воде, гексане, петролейном эфире. Конверсия мономеров составляет 29–55%, $M=700–1200$ в зависимости от состава мономерной смеси.

Предполагаемое строение фрагмента полученных соолигомеров можно представить следующим образом:

