

Тот факт, что скорость фотополимеризации МДФ-2 и ТГМ-3 прямо пропорциональна интенсивности действующего света, свидетельствует о том, что для исследуемых нами олигомеров обрыв цепи полимеризации осуществляется не рекомбинацией макрорадикалов, а каким-то другим путем. Вполне возможно, что в качестве ингибитора роста цепи выступают семипинакольные радикалы бензофенона [11]. Однако в данном случае соответствующая зависимость должна бы быть и между скоростью фотополимеризации и концентрацией бензофенона. Между тем, согласно нашим данным, здесь скорость пропорциональна концентрации бензофенона в степени 0,60 и метоксибензофенона в степени 0,53. Из этого следует, что с увеличением концентрации бензофенона скорость фотополимеризации снижается. Вероятнее всего, в данном случае проявляется дезактивация возбужденного состояния кетона в результате концентрационного тушения [12]. Отметим, что применяемые нами концентрации фотоактивной компоненты ($>10^{-2}$ моль/л) довольно высокие.

Полученные данные свидетельствуют о том, что фотохимические реакции, лежащие в основе инициирования фотополимеризации виниловых мономеров бензофенонаами в присутствии аминов, отличаются при протекании в массе и в нейтральных растворителях (например, в бензоле [8]). Можно думать, что последнее связано с влиянием физико-химических параметров среды на протекание первичного фотоакта между молекулами бензофенона и амина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гранчак В. М., Шерстюк В. П., Дилунг И. И. Ж. теор. и эксперим. химии, 1977, т. 13, № 2, с. 257.
2. Гранчак В. М., Викторова Т. И., Шерстюк В. П., Дилунг И. И. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 6, с. 437.
3. Cohen S. G., Parola A., Parsons G. H. Chem. Rev., 1973, v. 73, № 2, p. 141.
4. Препаративная органическая химия/Под ред. Вульфсона Н. С., 2-е изд. испр. и доп. Л.: Химия, 1964, 907 с.
5. Чайко А. К., Спирин Ю. Л., Магдинец В. В., Драгалева Р. И. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 1, с. 96.
6. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, 301 с.
7. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону/Отв. редактор Кондратьев В. Н., М.: Наука, 1974, 351 с.
8. Гранчак В. М., Чемерская З. Ф., Токарчик З. Г., Дилунг И. И. Тез. докл. IV Всес. совещания по фотохимии, Л.: изд. ГОИ им. С. И. Вавилова, 1981, с. 294.
9. Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 483.
10. Masuhara H., Maeda Y., Nakayo H., Mataga N., Tomita K., Tatemitsu H., Sakata Y., Misumi S. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, № 3, p. 634.
11. Hutchinson Y., Lambert M. S., Ledwith A. Polymer, 1973, v. 14, № 5, p. 250.
12. Wolf M. W., Legs K. D., Brown R. E., Singer L. A., Parks J. H. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, № 15, p. 4490.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского АН УССР

Поступила в редакцию
18.IX.1981

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ КИСЛОТЫ ПИРИДИНСОДЕРЖАЩИМИ СОПОЛИМЕРАМИ

Толмачев И. А., Верхоланцев В. В.

Сорбция низкомолекулярных кислот полимерами, содержащими ионизируемые группы, достаточно хорошо изучена для синтетических полимеров типа ионитов со значительным количеством ионогенных групп [1]. В меньшей степени описана сорбция кислот полимерами линейного строения, содержащими умеренное количество ионогенных групп, имеющая немаловажное значение в процессах модификации таких полимеров в кислых средах, для эксплуатации изделий в присутствии минеральных кислот и т. д.

В данной работе изучены особенности сорбции фосфорной кислоты гибридными сополимерами стирола, бутадиена и 2-метил-5-винилпиридина (МВП), характеристика которых приведена в табл. 1.

Равновесное поглощение фосфорной кислоты и воды образцами сополимеров (пленки толщиной 200–300 мкм, площадью 5 см²) оценивали гравиметрически. Количество поглощенной кислоты определяли титрометрическим методом. Для этого набухшие пленки помещали на 2 сут в водно-пропанольную смесь, куда вводили избыток 0,5 н. раствора щелочи. Ранее [2] было показано, что в этих условиях происходит полное разрушение соли, образованной пиридиновыми группами сополимера и H₃PO₄. Избыток щелочи оттитровывали 0,5 н. HCl. При расчете исходили из образования двухосновной соли, ибо величина K_3 для H₃PO₄ пренебрежимо мала ($4 \cdot 10^{-13}$).

Таблица 1

Свойства объектов исследования

Сополимер	Дефо-твёрдость, г	Плотность, кг/м ³	[η] (бензол 25°), дL/г	T _c , °
СКС-65 МВП-10 *	870	1068	0,85	20
	1900	1087	1,68	20
	2900	1089	1,72	20
СКС-65 МВП-15 **	1600	1064	1,3	30

* 60 вес.% стирола, 30 вес.% дивинила и 10 вес.% МВП.

** 58 вес.% стирола, 27 вес.% дивинила и 15 вес.% МВП.

Соотношения между полимером и низкомолекулярными компонентами в набухших пленках приведены на рис. 1, 2.

Для сополимеров ряда СКС-65 МВП-10 поглощение H₃PO₄ и H₂O характеризуется двумя участками. В определенном концентрационном интервале происходит резкое увеличение поглощения кислоты, концентрация H₃PO₄ в фазе полимера $c_{(H_3PO_4)} \geq c_{H_2O}$, содержание воды в полимерной соли становится величиной, независимой от ее состава. Для сополимера СКС-65 МВП-15 это наблюдается для всего концентрационного интервала.

Уменьшение содержания воды в полимерной соли по мере приближения ее состава к эквимольному обычно объясняют изменением эластических свойств полимерной матрицы, связи между элементами которой в данном случае обусловлены межмолекулярными ван-дер-ваальсовыми силами, действующими на гидрофобных участках макромолекул.

С целью выяснения изменений, происходящих в полимерной матрице в области полуэквивалентности, провели анализ полученных данных с помощью закономерностей, выведенных при рассмотрении процесса сорбции кислот ионитами. Поглощение пиридинсодержащими сополимерами H₃PO₄ может быть описано выражением

$$\ln x = k_1 \ln (K_{\text{дис}} [\text{H}_3\text{PO}_4]) + k_2,$$

где x – количество кислоты, поглощенной единицей массы полимера; k_1 и k_2 – константы, о чем свидетельствует прямолинейный характер экспериментальных зависимостей, приведенных на рис. 3. Если сравнить это выражение с общим термодинамическим уравнением, описывающим равновесное состояние системы в случае сорбции электролитов ионитами [3]

$$\ln a_{(i)} = \ln a_i - \pi \bar{V}_i / RT,$$

где $a_{(i)}$, a_i – активности электролита в фазе полимера и в равновесном растворе, π – давление набухания, \bar{V}_i – парциальный мольный объем электролита, то нетрудно заметить, что значение k_1 выражает меру отклонения раствора электролита, находящегося в фазе полимера, от идеального (своебразный коэффициент активности), а константа k_2 может

быть приравнена члену, содержащему π , и, следовательно, должна определяться эластическими свойствами полимерного каркаса. Изменение угла наклона прямых (рис. 3) свидетельствует о структурной перестройке в полимерной фазе (изменение k_2) и об изменении характера взаимодействия функциональных групп с молекулами кислоты (изменение k_1).

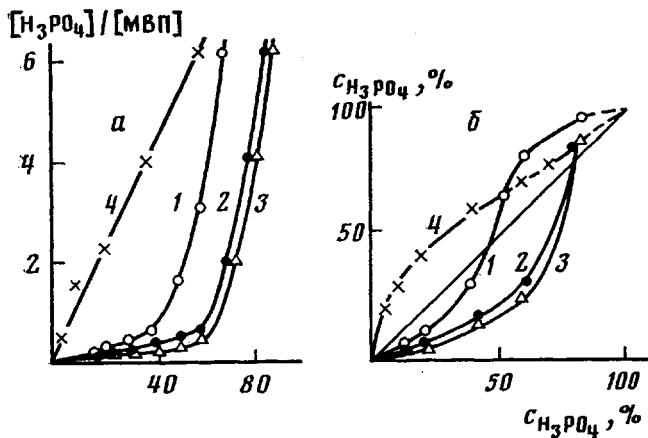


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость отношения числа молей H_3PO_4 к молям мономерного звена, содержащего пиридиновую группу (а), и концентрации H_3PO_4 в фазе полимера (б) от концентрации H_3PO_4 во внешнем растворе для сополимеров CRC-65 MVP-10 (1–3) с дефо-твердостью 870 (1), 1900 (2) и 2900 г (3) и для CRC-65 MVP-15 (4)

Рис. 2. Зависимость содержания воды в полимерной соли от ее состава для сополимеров CRC-65 MVP-10 при дефо-твердости 870 (1), 1900 (2) и 2900 г (3) и для CRC-65 MVP-15 (4)

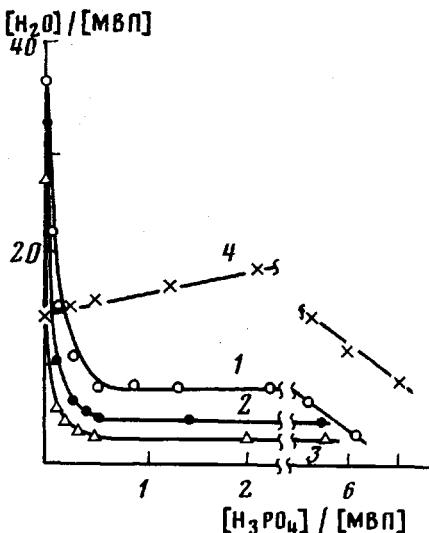


Рис. 2

С целью количественной оценки степени изменения структуры полимерной фазы был проведен оценочный расчет π с использованием выражения для химического потенциала воды, находящейся во внешнем растворе (μ_{H_2O}) и в фазе полимера ($\mu_{(H_2O)}$) [4]

$$\mu_{H_2O} = \mu_{H_2O}^0 + RT \ln x_{H_2O} + \Delta\omega_{12}$$

$$\mu_{(H_2O)} = \mu_{(H_2O)}^0 + RT \ln x_{(H_2O)} + \Delta\omega_{(12)} + \Delta\omega_{(13)} + \pi \bar{V}_{(H_2O)},$$

где x_{H_2O} и $x_{(H_2O)}$ — мольные доли воды во внешнем растворе и в фазе полимера соответственно; $\Delta\omega_{12}$ и $\Delta\omega_{(12)}$ — изменение потенциальной энергии молекул воды за счет взаимодействия с H_3PO_4 в равновесном растворе и в фазе полимера; $\Delta\omega_{(13)}$ — изменение потенциальной энергии молекул воды за счет взаимодействия с полимером; $\bar{V}_{(H_2O)}$ — парциальный мольный объем воды в фазе полимера.

При большом содержании воды в полимерной соли членом $\Delta\omega_{13}$ можно пренебречь, $\bar{V}_{(H_2O)}$ принять равным \bar{V}_{H_2O} , а $\Delta\omega_{12}$ выразить через парциальные мольные энталпии молекул воды $\Delta\bar{H}_{H_2O}$, рассчитанные методом касательных [5], исходя из табличных данных о теплотах смешения H_3PO_4 и воды. Тогда в условиях равновесия

$$\pi \bar{V}_{(H_2O)} = RT \ln \frac{x_{H_2O}}{x_{(H_2O)}} + \Delta\bar{H}_{H_2O} - \Delta\bar{H}_{(H_2O)}$$

Проведенные в соответствии с этим выражением расчеты показали, что набухшие полимеры имеют весьма низкие значения давления набухания (табл. 2), свидетельствующие о значительном ослаблении межмолекулярного взаимодействия в пиридинсодержащих сополимерах при сорбции кислоты.

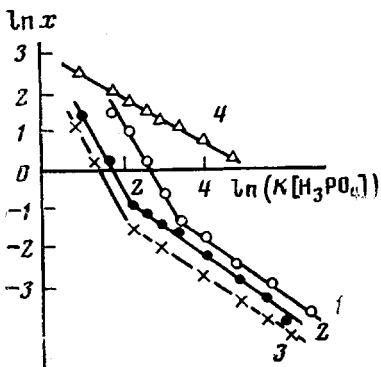


Рис. 3. Зависимость поглощения H_3PO_4 пиридинсодержащими сополимерами от концентрации кислоты для сополимеров СКС-65 МВП-10 при дефо-твердости 870 (1), 1900 (2) и 2900 г (3) и для СКС-65 МВП-15 (4)

хания (табл. 2), свидетельствующие о значительном ослаблении межмолекулярного взаимодействия в пиридинсодержащих сополимерах при сорбции кислоты.

Таблица 2

Давление набухания в тройных полимерах

$c_{H_3PO_4}$, моль/л	Давление набухания ($M\text{Дж}/m^3$) для			
	СКС-65 МВП-10 с величиной дефо-твердости, г			СКС-65 МВП-15
	870	1900	2900	
0,3	7,6	6,8	11,3	11
0,5	6,2	6,9	8,6	14
1,0	3,2	7,2	5,0	24
2,0	3,7	1,9	4,9	35
3,0	4,2	1,0	6,2	48

Для ионообменных смол трехмерной структуры эта величина составляет при том же объемном набухании $100-500 M\text{Дж}/m^3$; аналогичное внутреннее давление имеют ненабухшие пиридинсодержащие сополимеры, рассчитанное с помощью параметров растворимости элементарных звеньев сополимеров: бутадиен — $17 \cdot 10^3$ ($\text{Дж}/\text{см}^3$)^{0,5}, стирол — $19 \cdot 10^3$ ($\text{Дж}/\text{см}^3$)^{0,5}, МВП — $24,4 \cdot 10^3$ ($\text{Дж}/\text{см}^3$)^{0,5}.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bishop I. A. J. Phys. Colloid Chem., 1950, v. 54, № 5, p. 697.
 2. Верхоланцев В. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: Технологический институт им. Ленсовета, 1964, 130 с.
 3. Старобинец Г. Л., Новицкая Л. В. Коллоидн. ж., 1963, т. 25, № 6, с. 689.
 4. Никольский Б. П. Вестник ЛГУ, 1960, № 22, с. 11; Старобинец Г. Л., Новицкая Л. В. В кн.: Иониты и ионный обмен. М.: Наука, 1966, с. 14.
 5. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1968, с. 348.
- Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
22.IX.1981