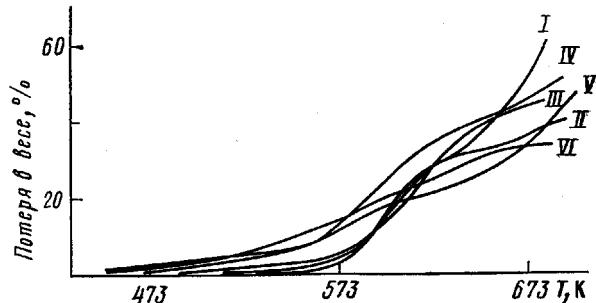


Температуры начала термической деструкции нефторированных образцов IV–VI намного ниже и составляют 463–485 К. При температуре 573 К потери в весе полимочевин I–III равны соответственно 3,6; 2,56; 5,1%. Нефторированные полимеры IV–VI при этой температуре разрушаются в большей степени. Потери в весе полимочевин IV–VI при 573 К составляют 12,7; 8,1; 14,3% соответственно. Термическая деструкция всех полимочевин протекает по сложному многоступенчатому механизму, о чем свидетельствует характер зависимостей потери в весе от температуры.

Синтезированные полимеры I–VI довольно устойчивы к действию гидролизующих агентов. В кислой среде потеря в весе фторсодержащих поли-



Зависимость потери в весе полимочевин I–VI от температуры при нагревании на воздухе

мочевин I, II и III составляет 1,5; 5,5; 7,7%. Это несколько меньше, чем у нефторированных аналогов IV, V и VI, которые в аналогичных условиях кислотного гидролиза теряют 4,5; 6,5 и 8,0% веса соответственно.

В щелочной среде потеря в весе полимочевин I–III составляет 2–6%. Примерно такая же потеря в весе происходит при гидролизе нефторированных аналогов. Значения характеристической вязкости полимочевин I–VI после гидролиза в кислой и щелочной средах практически не изменяются.

Таким образом, применение 1-β-гидротетрафторэтокси-2,4-фенилендиамина при синтезе полимочевин повышает растворимость полимеров и их термическую устойчивость.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маличенко Б. Ф., Сопина И. М. Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, № 6, с. 468.

Институт физико-органической химии и углехимии АН УССР

Поступила в редакцию
3.II.1982

УДК 541.64 : 547.39

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С АКРИЛАМИДОМ И С МЕТАКАРИЛАМИДОМ ДО ГЛУБОКИХ СТЕПЕНЕЙ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Зильберман Е. Н., Наволокина Р. А., Абрамова Н. А.

Известно, что у значительной части бинарных систем мономеров относительные активности r_1 и r_2 при сополимеризации меняются в зависимости от свойств среды [1]. Поскольку при сополимеризации таких мономеров до глубоких степеней превращения свойства среды не остаются постоянными, то значения r_1 и r_2 также изменяются в ходе процесса [2–5]. Данный эффект наблюдается не только в условиях гетерофазной, но и в условиях гомофазной сополимеризации [2, 3]. Представляет интерес вы-

яснить влияние отдельных функциональных групп на изменение r_1 и r_2 . В предыдущей работе [5] мы показали, в какой степени нитрильная функциональная группа влияет на изменение r_1 и r_2 в ходе глубокой гомофазной сополимеризации. Цель данной работы — установление влияния незамещенной амидной функциональной группы в одном из мономеров на зависимость r_1 и r_2 от конверсии при сополимеризации в гомофазной среде, т. е. в условиях, в которых исключается влияние процесса сорбции на значения констант сополимеризации. Исследовали две бинарные системы мономеров: метакриламид (МАА) — метилметакрилат (ММА) и акриламид — MMA. В связи с тем, что при глубокой сополимеризации MMA с бутилметакрилатом величины r_1 и r_2 не зависят от степени конверсии [3], изменение относительных активностей в ходе сополимеризации в системах MMA — акриламид и MMA — МАА может быть обусловлено влиянием амидных групп.

Таблица 1

Условия проведения сополимеризации

Серия опытов	Амид	Амид : MMA, моль/моль	T°	ПВ, % от [M]	Максимальная конверсия, %
1	МАА	30 : 70	80	0,8	46,6
2	МАА	50 : 50	60	2,0	38,7
2a	МАА	50 : 50	80	1,2	46,2
3	МАА	70 : 30	80	0,8	31,4
4	Акриламид	50 : 50	80	0,8	25,7

Для проведения эксперимента использовали очищенные двукратной перекристаллизацией амиды (акриламид — из бензола, МАА — из равнообъемной смеси бензола с изопропиловым спиртом) и перегнанный под вакуумом MMA. Константы этих мономеров не отличались от приведенных в литературе. Сополимеризацию осуществляли по методике, описанной в работе [5], в присутствии перекиси бензоила (ПБ) в среде ДМСО, очищенного вакуумной перегонкой, при суммарной концентрации мономеров в отдельных сериях опытов 39,7–40,0 вес %. Условия проведения эксперимента указаны в табл. 1. Образовавшийся в ходе сополимеризации полимер высаждали изопропиловым спиртом, высушивали в вакууме до постоянного веса и анализировали на содержание азота методом Кильдаля. Зная состав исходной мономерной смеси, степень конверсии мономеров в полимер и содержание звеньев амида в полимере, определяли средний состав сополимера и состав мономерной смеси в каждый момент времени. «Мгновенный» состав сополимера находили методом касательных [2] к кинетическим кривым. Для вычисления при помощи интегрального уравнения сополимеризации составов мономерных смесей и сополимеров в случае постоянства относительных активностей мономеров использовали значения величин r_1 и r_2 , найденные при начальных конверсиях. Расчеты проводили так же, как и в работе [2].

Оценка величин r_1 и r_2 при сополимеризации МАА с MMA в среде ДМСО при начальных степенях превращения (до 7%) и различных мольных соотношениях мономеров (3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:4) показала, что экспериментальные данные укладываются на прямую Файнемана — Росса и значения r_1 и r_2 составляют соответственно $0,50 \pm 0,05$ и $4,2 \pm 1,6$.

Кинетические кривые убыли мономеров в ходе сополимеризации МАА и MMA (рис. 1) указывают на то, что ММА, относительные активности которого больше, чем акриламида [6] и МАА, расходуется с большей скоростью, чем амиды, т. е. в течение всего процесса он остается более реакционноспособным. Однако для всех изученных мольных соотношений амида и эфира в исходной мономерной смеси наблюдается отклонение экспериментально найденных составов мономерной смеси и «мгновенных» и средних составов сополимера от соответствующих составов, ожидаемых при условии неизменности r_1 и r_2 (рис. 2), что свидетельствует об изменении относительных активностей мономеров в ходе сополимеризации. При этом сополимеры в большей степени обогащены звеньями эфира, чем это следует из расчета.

При глубокой сополимеризации акриламида с MMA ($r_1=0,44$, $r_2=2,6$

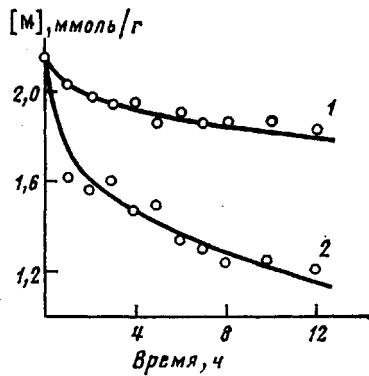


Рис. 1

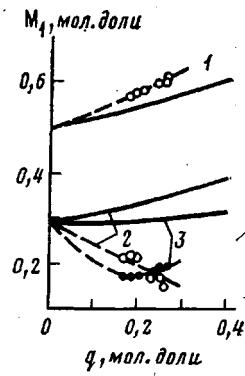


Рис. 3

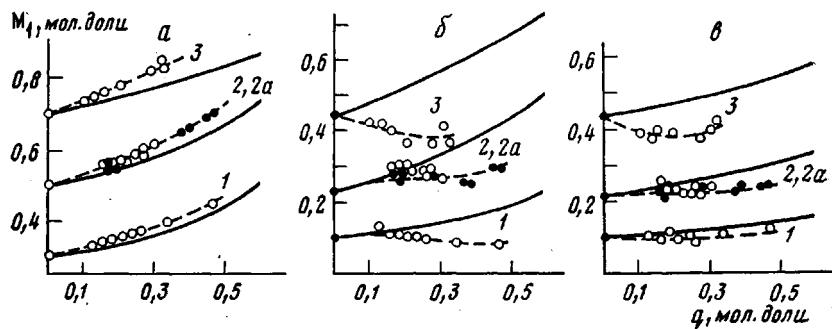


Рис. 2

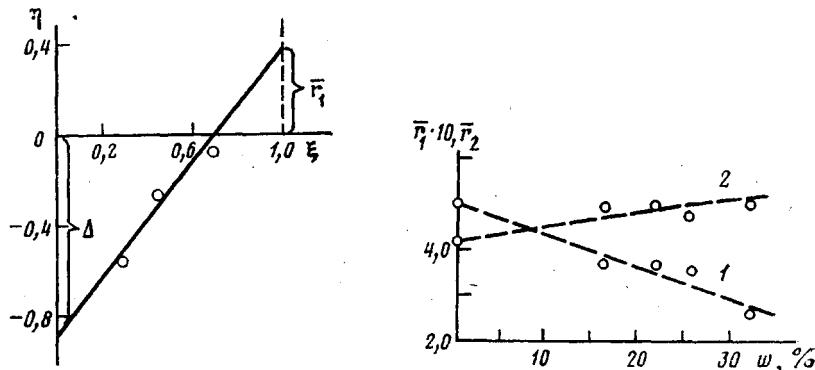


Рис. 4

Рис. 5

Рис. 1. Кинетические кривые сополимеризации МАА (1) и ММА (2) в среде ДМСО (условия указаны в табл. 1, серия опытов 2)

Рис. 2. Зависимость состава мономерной смеси (а), «мгновенного» (б) и среднего (в) составов сополимера МАА (M₁) с ММА (M₂) от глубины превращения q. Кривые – расчет, точки – эксперимент (цифры у кривых соответствуют сериям опытов табл. 1)

Рис. 3. Зависимость состава мономерной смеси (1), «мгновенного» (2) и среднего (3) составов сополимера акриламида (M₁) с ММА (M₂) от глубины превращения q. Кривые – расчет, точки – эксперимент (условия эксперимента указаны в табл. 1, серия опытов 4)

Рис. 4. Определение интегральных величин относительных активностей МАА (M₁) и ММА (M₂) при глубоких степенях превращения по методу Келена – Тюдоша:

$$\eta = \left(\bar{r}_1 + \frac{\bar{r}_2}{\alpha} \right) \cdot \xi - \frac{\bar{r}_2}{\alpha}, \quad \text{где } \bar{r}_2 = \Delta \alpha$$

Рис. 5. Зависимость «интегральных» значений \bar{r}_1 (1) и \bar{r}_2 (2) от глубины превращения при сополимеризации МАА с ММА

Таблица 2

Определение относительных активностей МАА (M_1) и ММА (M_2) при глубокой конверсии по методу Келена — Тюдоша [7]

Опыт, №	Исходный состав мономерной смеси, мол. %		Средний состав сополимера, мол. %		$x_0 = \frac{[M_1]}{[M_2]}$	$y = \frac{[m_1]}{[m_2]}$	w, вес. %	$\psi_1 = \frac{w}{100} \cdot \frac{\mu + x_0}{\mu + y}$	$\psi_1 = \psi_2 \cdot \frac{y}{x_0}$
	[M_1]	[M_2]	[m_1]	[m_2]				$\psi_2 = \frac{w}{100} \cdot \frac{\mu + x_0}{\mu + y}$	
1	30	70	8,8	91,2	0,429	0,096	21,0	0,284	0,064
2	50	50	23,2	76,8	1,000	0,302	21,2	0,340	0,103
3	70	30	39,6	60,4	2,333	0,656	21,6	0,456	0,128
Опыт, №	$z = \frac{\lg(1-\psi_1)}{\lg(1-\psi_2)}$	$F = \frac{y}{z^2}$	$G = \frac{y-1}{z}$	α	$\eta = \frac{G}{\alpha + F}$	$\xi = \frac{F}{\alpha + F}$	\bar{r}_1	\bar{r}_2	
1	0,198	2,449	-4,566	5,633	-0,565	0,303	0,37	4,9	
2	0,262	4,400	-2,664		-0,266	0,439			
3	0,225	12,958	-1,529		-0,082	0,697			

Примечание. w — весовая конверсия при сополимеризации; ψ_1 , ψ_2 — мольные конверсии каждого из мономеров; $\mu = M_1/M_2$ — отношение MM мономеров; $\alpha = \sqrt{F_{\min} \cdot F_{\max}}$.

[6]) реакционная способность амида с увеличением конверсии также уменьшается (рис. 3).

Найденное изменение относительных активностей мономеров с повышением конверсии может быть связано со способностью амидных групп за счет водородных связей ассоциировать друг с другом. В начале процесса при неглубоких степенях превращения основная масса амидных групп находится в составе мономера и меньшая часть принадлежит звеньям сополимера, т. е. в реакционной смеси преобладают автоассоциаты молекул мономера, а доля мономерного амида, связанного в виде ассоциатов с амидными звеньями полимера, невелика. С повышением конверсии число звеньев амида в составе сополимера увеличивается и также увеличивается доля мономерного амида, связанного с этими звеньями. Очевидно, что молекулы амида, ассоциированные с макромолекулой, менее подвижны и менее реакционноспособны, чем молекулы мономерного амида, входящие в состав автоассоциатов. Это равносильно уменьшению эффективной концентрации мономерного амида по мере появления в реакционной смеси полимера. Уменьшение доли более реакционноспособных молекул мономерного амида, входящего в состав автоассоциатов, является причиной снижения активности амида при сополимеризации, поэтому изменение характера ассоциации амидов (при практически постоянной реакционной способности MMA) ведет к изменению r_1 в сторону уменьшения, а r_2 — в сторону увеличения.

Ввиду того что активности мономеров непрерывно меняются при сополимеризации, попытка оценить их величины при глубоких степенях превращения по методу Файнемана — Росса, как и в ранее изученных нами [3, 5] «особых» [1] системах, не увенчалась успехом: точки не укладывались на прямые линии. Вместе с тем использование способа, предложенного Келеном и Тюдошем [7], для определения r_1 и r_2 по данным о среднем составе сополимеров при глубоких степенях превращения позволило нам количественно оценить изменяющиеся «интегральные» значения \bar{r}_1 и \bar{r}_2 , достигаемые к каждой данной степени превращения мономеров в сополимер (при близких конверсиях в различных сериях опытов). В табл. 2 и на рис. 4 показано, как определены \bar{r}_1 и \bar{r}_2 при конверсии мономеров 21,0—21,6 вес. %, в трех сериях опытов с различным исходным соотношением мономеров. Аналогичным образом найдены \bar{r}_1 и \bar{r}_2 при других конверсиях.

Характер изменения значений \bar{r}_1 и \bar{r}_2 в зависимости от степени превращения мономеров показан на рис. 5, из которого видно, что относительная активность МАА (\bar{r}_1) действительно уменьшается, а ММА (\bar{r}_2) увеличивается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мягченков В. А., Френкель С. Я. Успехи химии, 1978, т. 47, вып. 7, с. 1261.
2. Абрамова Л. И., Зильберман Е. Н., Чугунова Л. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 11, с. 813.
3. Зильберман Е. Н., Наволокина Р. А., Куварзина О. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2006.
4. Kirenkov V. F., Myagchenkov V. A. Europ. Polymer J., 1980, v. 16, № 12, p. 1229.
5. Наволокина Р. А., Зильберман Е. Н., Масленникова Т. И. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 8, с. 609.
6. Greenley R. Z. J. Macromolec. Sci A, 1980, v. 14, № 4, p. 445.
7. Kelen T., Tüdös F., Turcsanyi B., Kennedy J. P. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1977, v. 15, № 12, p. 3047.

Дзержинский филиал
Горьковского политехнического
института им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
12.II.1982

УДК 541.64 : 539.26

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗЫВАНИЯ ИОНОВ МЕДИ НИЗКОСШИТЫМ ГЕЛЕМ ПОЛИ-1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ

Полинский А. С., Ребров А. В., Стародубцев С. Г.,
Пшежецкий В. С., Овчинников Ю. К., Кабанов В. А.

Ранее нами было показано, что комплексообразование переходных металлов с азотсодержащими полимерными лигандами в растворах может иметь кооперативный характер, что приводит к неравномерному распределению ионов металла между макромолекулами [1]. Представляло интерес выяснить характер распределения металла по объему набухшего низкосшитого геля полимерного лиганда. В таком геле из-за малого количества сшивок и высокой степени набухания сегментальная подвижность полимерных цепей близка к подвижности в растворе. В то же время гель представляет собой однородную сетку, в которой нельзя выделить отдельные макромолекулы.

Пленки геля поли-1-винил-1,2,4-триазола (ПВТ) получали полимеризацией 70%-ного водного раствора 1-винил-1,2,4-триазола в присутствии 0,1% ДАК и 0,3% бис-акриламида между стеклами при 60° в течение 10 ч. Гель ПВТ в максимально набухшем состоянии содержал 90% воды. Использовали соли $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ марки ч. д. а. Для получения комплекса образцы набухшего в воде геля ($8,5 \cdot 10^{-4}$ моля ПВТ) выдерживали в 10 мл раствора соли металла, содержащего $5 \cdot 10^{-5}$ моля (образец 1) и $2,5 \cdot 10^{-4}$ моля $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (образец 2), а также в насыщенном растворе $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (образец 3) в течение 1 мес. Связывание ионов меди ограничивалось поверхностным слоем геля толщиной 0,2–0,3 мм. Это объясняется тем, что комплексообразование вызывает контракцию полимерной сетки, затрудняющую диффузию ионов в объем геля. Тем не менее толщина поверхностного слоя, в котором образуется комплекс, достаточна, чтобы исследовать распределение ионов меди по объему геля.

Малоугловое рентгеновское рассеяние изучали на установке КРМ-1 с применением Ni-фильтра и амплитудного дискриминатора. Образцы помещали в герметичные кюветы с лавсановыми окошками.

При исследовании образцов 1 и 2 было обнаружено достаточно интенсивное рассеяние, имеющее диффузный характер (рисунок). Следовательно, ионы меди распределены по объему не равномерно, а концентрируются