

сказывается в непараллельности вертикальных линий регистрограммы (рис. 1). Чтобы свести неточности к минимуму, этот первоначальный наклон т. е. $(c_0 - a_0)/2$, вычитали из каждого последующего значения δE . Коэффициенты диффузии рассчитывали на основании второго закона Фика для случая нестационарного состояния диффузионного потока. Прямое фотометрирование образца на имеющейся у нас аппаратуре невозможно, так как зондирующий луч прибора в ходе измерений вызывает дополнительную $E \rightarrow Z$ -фотоизомеризацию, которая практически отсутствует при фотографировании ввиду кратковременности экспозиции. При наличии более чувствительного прибора, допускающего быстрое сканирование при малой интенсивности зондирующего пучка, от фотографирования образцов можно было бы отказаться.

Как видно из рис. 3, диффузия прикрепленного к макроцепи красителя ТФС при содержании ДБФ в образце 0–25 об. % отсутствует и становится измеримой лишь при 30 об. % ДБФ и более. Краситель ТФ диффундирует с большей скоростью уже при 12,5 об. % ДБФ в образце. При содержании 50 об. % ДБФ коэффициенты диффузии в образцах составляют $43,4 \cdot 10^{-8}$ (краситель ТФ), $9,5 \cdot 10^{-8}$ (свободный ТФС) и $10,2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (сополимеризованный ТФС). В этих условиях наличие в молекуле красителя ТФС группы $\text{NHCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ замедляет диффузию. Возможно, краситель ТФС достаточно прочно удерживается за счет водородных связей вблизи макроцепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Krysanov S. A., Alftimov M. V. Chem. Phys. Letters, 1981, v. 82, № 1, p. 51.
2. Торопцева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972, с. 159.
3. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974, с. 259.

Рубежанский филиал
Научно-исследовательского института
органических полупродуктов
и красителей

Поступила в редакцию
30.V.1983

УДК 541.64:547.39:542.952

СОВМЕСТНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА И СОЛЕЙ БИСДИАЗОНИЯ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

*Потапов Г. П., Алиева М. И., Федорова Э. И.,
Митусов А. А.*

Известно, что при восстановлении ионов бисдиазония в присутствии одновалентной меди образуются радикалы и бирадикалы, которые в результате последующей реакции рекомбинации образуют полимеры типа полифениленов. Однако в синтезированных полимерах присутствует медь в качестве трудноотделимой примеси [1].

При фоторазложении бисдиазосоединений (БДС) в присутствии сенсибилизаторов также возможна радикально-инициированная полимеризация виниловых мономеров. Полученные таким образом окрашенные полимеры давали характерный сигнал ЭПР, что, по мнению авторов работы [2], связано с присутствием в полимере участков сопряжения – полифениловых группировок.

В настоящей работе была осуществлена сополимеризация акриламида и солей бисдиазония в водной среде и изучено влияние на сополимеризацию медь-порфиринового комплекса, иммобилизованного в объеме полиакриламидного геля.

Для изучения совместной полимеризации были синтезированы следующие БДС: хлорид бисдиазония — 4,4'-дифенил(I), хлорид бисдиазония-2,4-фениленол(II). В качестве второго сомономера был выбран акриламид. Иммобилизованный в объеме полиакриламидного геля (ПААГ) медь(I)-порфириновый комплекс (СиПК — ПААГ) получали по ранее описанному методу [3] со следующими характеристиками: набухаемость в воде составляла 7,8 мл/г, содержание меди 0,1%. Присутствие порфирина подтверждают данные УФ-спектроскопии (406, 505, 534, 605, 633 нм). Сополимеризацию акриламида и БДС осуществляли в терmostатированном реакторе при энергичном перемешивании реакционной смеси в атмосфере аргона. Сополимер осаждали из раствора ацетоном, продукт очищали путем двукратного пересаждения. ММ продуктов определяли криоскопическим методом [4]. УФ-спектры снимали на спектрометре СФ-4 А.

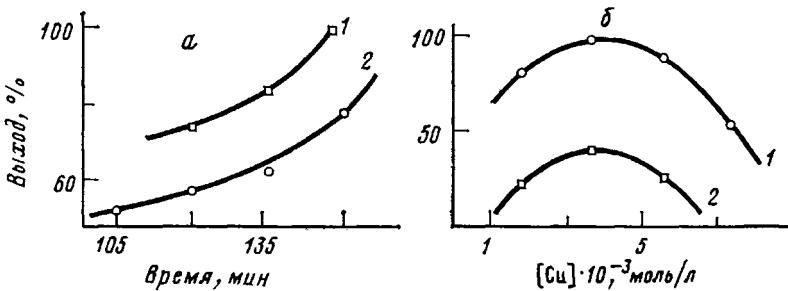


Рис. 1

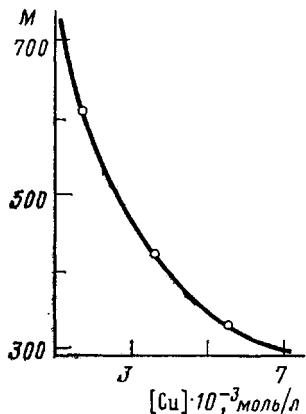


Рис. 2

На рис. 1 показана зависимость выхода сополимера БДС — акриламида от времени в присутствии СиПК — ПААГ и без его участия, а также от концентрации СиПК — ПААГ для БДС-I и БДС-II. На рис. 2 приведена зависимость ММ сополимера от концентрации СиПК — ПААГ.

В отличие от результатов, полученных в работе [2] при изучении механизма сенсибилизированной полимеризации БДС, мы нашли, что при 50–70° совместная полимеризация БДС — акриламида протекает без сенсибилизаторов на свету или в темноте без заметной разницы в скорости вследствие термического распада БДС, который, вероятно, в среде, близкой к нейтральной, приводит к образованию свободных радикалов. При увеличении температуры выход сополимера возрастает, достигая максимума при мольном соотношении БДС:акриламид=1:18, причем при уменьшении этого соотношения выход падает (концентрация БДС в вод-

Рис. 1. Зависимость выхода продукта полимеризации акриламида и БДС от времени (а) и от концентрации меди в СиПК — ПААГ (б). а: мольное отношение БДС:акриламид=1:18, время реакции 3 ч, 50°; 1 — БДС-I — акриламид в присутствии СиПК — ПААГ, 2 — БДС-II — акриламид; б: мольное отношение БДС:акриламид=1:24, 60°; 1 — БДС-I — акриламид, 2 — БДС-II — акриламид

Рис. 2. Зависимость ММ продукта полимеризации БДС-I — акриламид от концентрации меди в СиПК — ПААГ. Мольное отношение БДС:акриламид=1:24; 60°

ном растворе составляет $2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Энергия активации данного процесса составляет 19,6 кДж/моль, ММ продукта — 1300.

Мы предполагали, что проведение совместной полимеризации БДС — акриламида в присутствии СиПК — ПААГ аналогично аммиачному раствору одновалентной меди [2] приведет к разложению БДС и образованию арильных радикалов, способных еще эффективнее инициировать полимеризацию акриламида, а образующийся полимер при этом не будет содержать неотделяемых соединений меди.

Действительно, осуществление полимеризации в условиях, аналогичных БДС — акриламида в присутствии СиПК — ПААГ, показало, что скорость реакции несколько выше и составляет 36%/ч, тогда как для БДС-I — акриламида всего лишь 30%/ч (рис. 1, а). Концентрация иммобилизованного СиПК — ПААГ существенно влияет на выход продукта (рис. 1, б). Выход сополимера проходит через максимум, а затем падает, причем более активно протекает сополимеризация акриламида с БДС-II. ММ продукта уменьшается с возрастанием концентрации иммобилизованного медь-порфиринового комплекса (рис. 2).

При совместной полимеризации БДС и акриламида образуются окрашенные продукты, хорошо растворимые в уксусной кислоте и в воде. Продукт, полученный в отсутствие СиПК — ПААГ, теряет растворимость при хранении вследствие возможной «сшивки», о которой указывалось в работе [2]. Окраска полученных сополимеров связана с наличием в их составе азогруппы, о чем свидетельствует максимум поглощения в области 310 нм. Из этого следует, что БДС в данном процессе выступает в качестве инициатора и сомономера одновременно. Термическую стабильность синтезированных продуктов оценивали по потере веса, составившей 5% при 220° для сополимера БДС-I — акриламида и 15—18% для сополимера БДС-II, полученного в присутствии СиПК — ПААГ.

Полученные данные показывают, что на процесс сополимеризации БДС и акриламида существенно влияет присутствие СиПК, иммобилизованного в объеме набухающих гранул полиакриламидного геля.

Ранее [5] была установлена высокая селективность кобальтовых порфириновых комплексов как катализаторов передачи цепи при полимеризации метилметакрилата.

Вполне возможно, что в данной реакции СиПК — ПААГ, с одной стороны, благоприятствует распаду БДС и инициированию полимеризации, а с другой — выступает в качестве регулятора роста цепи подобно кобальтовым порфириновым комплексам. Вероятнее всего, механизм действия СиПК — ПААГ в этом процессе также отличается из-за влияния среды, природы мономера и центрального атома в порфириновом комплексе. Этот впервые обнаруженный эффект подтверждается экспериментальными данными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Лиогонький Б. И., Парини В. П. Высокомолек. соед. 1960, т. 2, № 5, с. 689.
2. Фомин Г. В., Шабарчина М. М., Алексанян Р. З., Мордвинцев П. И., Тугов И. И., Лиогонький Б. И. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 3, с. 182.
3. Потапов Г. П., Алиева М. И. А. с. 952864 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1982, № 31, с. 128.
4. Бабаевский П. Г. Практикум по полимерному материаловедению. М.: Химия, 1980, с. 133.
5. Ениколопов Н. С., Королев Т. В., Марченко А. П., Пономарев Г. В., Смирнов Б. В., Титов В. И. А. с. 664434 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1980, № 7, с. 54.