

при котором эффективная толщина полимерной прослойки становится соизмеримой с размерами макромолекулярного клубка.

Таким образом, на основании проведенного анализа можно предложить следующее определение ВНП: высоконаполненным полимером следует считать систему, в которой весь полимерный компонент перешел в состояние граничного слоя, толщина которого превышает размеры макромолекулярного клубка в расплаве.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с.
2. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980. 260 с.
3. De Gennes P.-G. Scaling concepts in polymer physics. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1979. 324 р.
4. Berry G. C., Fox T. G. Advances Polymer Sci., 1968, v. 5, № 2, p. 261.
5. Липатов Ю. С., Несторов А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971. 536 с.
6. Липатов Ю. С., Привалко В. П. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 7, с. 1643.
7. Липатов Ю. С., Привалко В. П. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 10, с. 749.
8. Рафиков М. Н., Гузеев В. В., Малышева Г. П. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 12, с. 2625.
9. Привалко В. П., Бесклубенко Ю. Д., Липатов Ю. С., Демченко С. С., Хмеленко Г. И. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 8, с. 1744.
10. Липатов Ю. С., Привалко В. П., Шумский В. Ф. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 9, с. 2106.
11. Varoqui R., Dejardin P. J. Chem. Phys., 1977, v. 66, № 10, p. 4395.
12. Привалко В. П., Липатов Ю. С. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 1562.
13. Privalko V. P., Lipatov Yu. S. Makromolek. Chem., 1974, B. 175, № 5, S. 641.
14. Семенович Г. М. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1975. 23 с.
15. Липатов Ю. С., Привалко В. П., Шаров А. Н., Докл. АН СССР, 1982, т. 263, № 6, с. 1403.
16. Черкасов А. Н., Витовская М. Г., Бушин С. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 7, с. 1628.
17. Cohen Y., Reich S. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1981, v. 19, № 4, p. 599.
18. Привалко В. П., Недря Н. Л., Хмеленко Г. И., Липатов Ю. С. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 12, с. 2550.
19. Липатов Ю. С., Недря Н. Л., Привалко В. П. Докл. АН СССР, 1982, т. 267, № 1, с. 127.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
14.XI.1982

УДК 541(64+127):547.551

#### КИНЕТИКА АМИДОЛИЗА АНГИДРИДСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

Мищенко В.Ф., Зубов В. А.

Взаимодействие аминов с полимерами малеинового ангидрида (МА) представляет не только практический, но и теоретический интерес [1, 2].

Цель настоящей работы — изучение кинетики амидолиза ангидридсодержащих полимеров низкоосновными производными *n*-аминобензольсульфамидов и высокоосновными ароматическими аминами — анилином и *n*-толуидином.

Исходные материалы: со- и терполимеры МА получали радикальной полимеризацией мономеров в блоке в присутствии ДАК. МА перекристаллизовывали из смеси  $C_6H_6 - CCl_4$  (т. пл. 326 К); винилапетат (ВА), стирол, *n*-бутилметакрилат (БМА) перегоняли при пониженном давлении в атмосфере аргона. Их показатели преломления  $n_D^{20}$  соответственно равны 1,3958; 1,5462; 1,4239. Полимеризацию проводили

**Эффективные константы скорости реакции полимеров МА с ароматическими аминами в 1,4-диоксане**

T, K	Амин ( $pK_a$ )	$k \cdot 10^4$ , л/моль·с			
		стирол-МА	БМА-МА	БМА-МА-стирол	БМА-МА-ВА
303	<i>n</i> -Толуидин (5,08)	15±4,0	11,2±0,7	15±4,0	30±2,0
	Анилин (4,63)	13±1,0	11,0±0,7	13±1,0	27±2,0
	<i>n</i> -Аминобензолсульфаниламид (2,20)	—	—	—	—
	<i>n</i> -Аминобензолсульфанилмочевина (2,49)	0,39±0,02	—	—	—
318	<i>n</i> -Толуидин (5,08)	36±3,0	15±1,0	110±7,0	18±1,0
	Анилин (4,63)	22±1,0	4,4±0,3	69±5,0	18±1,0
	<i>n</i> -Аминобензолсульфаниламид (2,20)	—	—	—	—
	<i>n</i> -Аминобензолсульфанилмочевина (2,49)	0,43±0,02	—	—	—
333	<i>n</i> -Толуидин (5,08)	50±4,0	0,17±0,01	110±7,0	47±3,0
	Анилин (4,63)	44±2,0	0,16±0,01	79±5,0	45±3,0
	<i>n</i> -Аминобензолсульфаниламид (2,20)	—	—	9,2±0,8	—
	<i>n</i> -Аминобензолсульфанилмочевина (2,49)	1,6±0,1	—	19±1,0	—
348	<i>n</i> -Толуидин (5,08)	70±5,0	3,8±0,2	38±2,0	—
	Анилин (4,63)	51±4,0	3,7±0,2	34±2,0	—
	<i>n</i> -Аминобензолсульфаниламид (2,20)	2,7±0,2	—	16±1,0	—
	<i>n</i> -Аминобензолсульфанилмочевина (2,29)	8,5±0,8	—	26±2,0	—
358	2-( <i>n</i> -Аминобензолсульфамидо)-4,6-диметилпиримидин (2,20)	3,1±0,2	—	29±2,0	—
	<i>n</i> -Толуидин (5,08)	82±5,0	5,9±0,4	63±3,0	—
	Анилин (4,63)	79±5,0	4,7±0,3	48±3,0	—
	<i>n</i> -Аминобензолсульфаниламид (2,20)	6,3±0,3	—	40±3,0	—
	<i>n</i> -Аминобензолсульфанилмочевина (2,49)	20±1,0	—	79±5,0	—
	2-( <i>n</i> -Аминобензолсульфамидо)-4,6-диметилпиримидин (2,20)	6,0±0,3	—	64±3,0	—

в запаянных ампулах в следующих условиях: 1 ч при 333 К и 4 ч при 388 К для образцов стирол-МА, БМА-МА, БМА-МА-стирол; 2 ч при 333 К и 4 ч при 388 К для БМА-МА-ВА. Полимеры очищали двукратным переосаждением из ТГФ или ацетона в бензол (сополимер стирол-МА) и в систему спирт — вода (1 : 1) (другие образцы). Строение продуктов подтверждало данными ИК-спектроскопии. Содержание МА в сополимерах БМА-МА, БМА-МА-стирол, МА-стирол, БМА-МА-ВА, определенное высокочастотным титрованием на приборе ТВ-6Л1, составило 11,1±0,2; 10,9±0,2; 48,0±0,7; 9,7±0,2 вес. % соответственно. Диоксан очищали согласно методике [3]. Сульфаниламиды *n*-аминобензолсульфаниламид, *n*-аминобензолсульфанилмочевина, 2-(*n*-аминобензолсульфамидо)-4,6-диметилпиримидин перекристаллизовывали из этанола (т. пл. 437—439; 427—430 и 471—473 К соответственно). Анилин очищали перегонкой (т. кип. 458 К); *n*-толуидин перекристаллизовывали из воды (т. пл. 318 К). Кинетику изучали при 303, 318, 333, 348, 358±0,2 К методом отбора проб. Концентрация полимеров в пересчете на ангирид составляли 0,015—0,005 моль/л, концентрации аминов 0,015—0,005 моль/л. Пробы дифференциально спектрометрировали в кюветах из  $\text{CaF}_2$  с толщиной слоя 0,5 мм на спектрофотометре «Pecord 75-IR». Анализ звеньев ангирида проводили по изменению интенсивности антисимметричных колебаний карбонильной группы при  $1774$ — $1785 \text{ cm}^{-1}$ . Относительная ошибка измерений составляла 6%. Вязкость растворов измеряли на вискозиметре Уббелоде, диаметр капилляра 0,43 мм.

На рис. 1 представлены типичные зависимости изменения обратной концентрации звеньев ангирида в полимерах МА в 1,4 диоксане от времени амидолиза ароматическими аминами.

Прямолинейность зависимости  $1/c$  от времени свидетельствует о том, что процесс амидолиза описывается кинетическим уравнением второго порядка.

Результаты расчетов констант скоростей для начального момента реакции, выполненные согласно работе [4], приведены в таблице. Видно,

что скорость реакции сильно зависит от температуры, основности аминов и природы полимеров. Обращает на себя внимание отсутствие симметрии зависимости константы скорости от температуры реакции для сополимера БМА-МА и термополимеров. Введение в структуру цепей полимеров звеньев БМА приводит к разрыву в монотонном изменении константы скорости в интервале температур 318–333 К для БМА-МА, БМА-МА-ВА и 333–348 К для БМА-МА-стирол. Учитывая, что содержание звеньев БМА в этих полимерах достигает 77–80 вес.%, их можно рассматривать как гребнеобразные [5]. Ранее [5, 6] обнаружено аномальное изменение

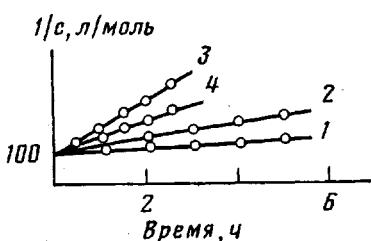


Рис. 1

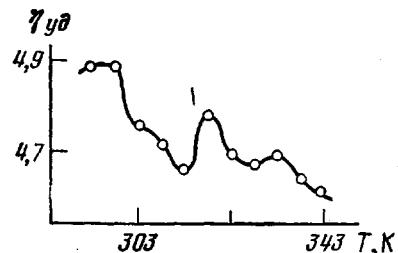


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость  $1/c$  от времени реакции аминов с полимерами МА (соотношение реагентов 1 : 1; растворитель 1,4 диоксан, 358 К): 1 – *n*-аминобензольсульфаниламид-стирол-МА; 2 – *n*-аминобензольсульфанилмочевина-стирол-МА; 3 – анилин-стирол-МА; 4 – анилин-БМА-МА-стирол

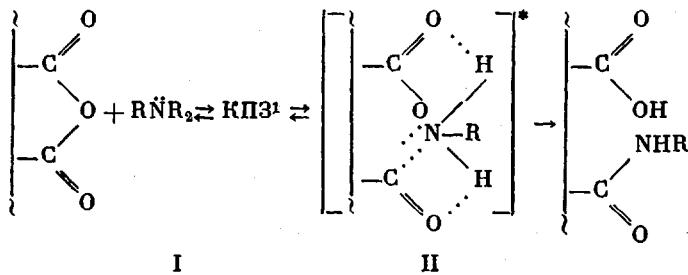
Рис. 2. Зависимость удельной вязкости растворов сополимеров БМА-МА-ВА в 1,4 диоксане ( $c_{MA}=0,05$  моль/л)

характеристической вязкости при 303–313 К для гребнеобразных поликарилатов, обусловленное конформационным переходом.

С целью выявления возможных конформационных переходов на примере БМА-МА-ВА исследована зависимость удельной вязкости раствора термополимера в диоксане от температуры (рис. 2). Из рисунка видно, что при 318 К на кривой обнаруживается аномальное увеличение вязкости. Константа скорости, определенная при этой же температуре, имеет минимальное значение. Следовательно, изменение конформаций макромолекул оказывает значительное влияние на константы скорости амидолиза, вызывая нарушение монотонной зависимости их от температуры.

В результате исследования зависимости эффективной энергии активации амидолиза от температуры установлено, что в области конформационных переходов эта величина принимает отрицательные значения. Это свидетельствует о том, что амидолизу предшествует установление равновесия [7].

В соответствии с данными работы [8] и настоящими исследованиями амидолиз можно представить следующей схемой:



<sup>1</sup> Комплекс с переносом заряда.

Очевидно, что энергетика процесса I оказывает существенное влияние на термодинамику образования активированного комплекса II.

В ИК-спектрах продуктов реакции обнаружены полосы валентных колебаний карбонила и гидроксила свободной карбоксильной группы (1700–1710 и 3300–3500 см<sup>-1</sup> соответственно), а также полосы 1680 (Амид-I) и 1620 см<sup>-1</sup> (Амид-II).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Rätzsch M., Phien V. Faserforsch. und Textiltech. Z. Polymerenforsch., 1975, B. 26, № 4, S. 165.
2. Rätzsch M., Phien V. Faserforsch. und Textiltechn. Polymerenforsch., 1976, B. 27, № 7, S. 353.
3. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976.
4. Практикум по физической химии / Под ред. Горбачева С. В. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. школа, 1974, с. 322.
5. Платов Н. А., Шибаев В. Л. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980, с. 304.
6. Бурштейн Л. Л., Шибаев В. Л. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 24, № 1, с. 3.
7. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высшая школа, 1978, с. 367.
8. Калниньш К. К., Беленький Б. Г., Новожилова И. В., Кудрявцев В. В., Котон М. М. Докл. АН СССР, 1971, т. 200, № 4, с. 850.

Симферопольский государственный  
университет им. М. В. Фрунзе

Поступила в редакцию  
29.XI.1982

УДК 541.64:547.458.2

#### ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛАСТИФИКАЦИИ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДИБУТИЛФТАЛАТОМ НА ЕЕ СТРУКТУРУ

Урьяш В.Ф., Мочалов А.Н.

В данной работе электронно-микроскопическим методом изучена структура смесей нитроцеллюлозы (НЦ) с дибутилфталатом (ДБФ), содержащих от 0 до 93 вес. % жидкого компонента.

Образец хлопковой НЦ, размолотой в роторно-конической мельнице, содержал 11,9 вес. % азота;  $M_w = 7,3 \cdot 10^4$ . Перед опытами НЦ сушили при 340 К и давлении 0,6 Па до постоянной массы. ДБФ квалификации ч. дополнительно очищали по методике, описанной в работах [1, 2], фракционировали на колонке при давлении 1,33 кПа и отбирали фракцию, кипевшую при 471,3 К. При 293 К эта фракция ДБФ имела плотность 1047 кг/м<sup>3</sup>,  $n_D$  1,5019, что находится в хорошем соответствии с литературными [1, 2].

Пластифицированные смеси готовили по методике, описанной в работе [3]. Структуру смесей и чистой НЦ исследовали в оптическом и электронном микроскопах. С поверхности волокон НЦ снимали одно- и двухступенчатые реплики, как рекомендовано в работах [4, 5]. При этом для получения двухступенчатых реплик волокна НЦ слегка вдавливали в разогретую до 370 К пленку ПС. После охлаждения до комнатной температуры НЦ растворяли в ацетоне, а на поверхность полученного отпечатка насыпали угольно-платиновую реплику. Для отделения реплики ПС пленку растворяли в смеси бензола с четыреххлористым углеродом. Одноступенчатую реплику получали насыпанием угольно-платиновой пленки на поверхность волокон НЦ, закрепленных в пленке ПС. Угол оттенения платиной составлял 45°. Реплику помещали на медную опорную сетку, покрытую для лучшей адгезии тонкой угольной пленкой — подложкой. Реплики, полученные описанными способами, дали в электронном микроскопе одинаковую картину.

Для исследования структуры пластифицированной НЦ наносили угольно-платиновую реплику на поверхность хрупкого скотча предварительно замороженных в жидком азоте образцов. Для смесей, содержащих до 60 вес. % ДБФ, реплики на поверх-