

ПАК с органическими основаниями, значение η_{sp} не меняется, в то время как вязкость растворов ПАК падает до значений 0,01 дL/g.

Соли ПАК обладают хорошими пленкообразующими свойствами: прочность на разрыв таких пленок достигает 70 МПа.

Таким образом, в результате проведенного исследования показана возможность получения полимерных солей на основе диангидрида трициклоценетракарбоновой кислоты и различных диаминов с соединениями основного характера. Соли обладают высокими значениями η_{sp} , пленкообразующими свойствами, повышенной гидролитической устойчивостью. Пред-

Таблица 2

Элементный состав ПАК на основе диангидрида трициклоценетракарбоновой кислоты и ДАДФО и триэтиламмонийных солей

Полимер	Найдено, %			Вычислено, %		
	C	H	N	C	H	N
ПАК	65,38	4,72	6,10	65,85	4,64	5,90
ПАК + 1 моль ТЭА	66,52	6,72	7,41	66,80	6,43	7,30
ПАК + 2 моля ТЭА	67,12	7,85	8,51	67,48	7,68	8,28

ставленные результаты свидетельствуют о своеобразии получения солей ПАК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Reynolds R. J., Seddon J. D. J. Appl. Polymer Sci., 1968, № 23, p. 45.
2. Новиков С. С., Хардин А. П., Выгодский Я. С., Радченко С. С., Новаков И. А., Орлинсон Б. С., Бакумова В. Н. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 4, с. 315.
3. Жубанов Б. А., Архипова И. А., Алмабеков О. А. Новые термостойкие гетероциклические полимеры. Алма-Ата: Наука, 1979, с. 69.
4. Фиалков Ю. Я., Жигомирский А. Н., Тарасенко Ю. В. Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973, с. 33.
5. Nordermeer J. W. M., Janeshitz-Kriegl H. J. Polymer, 1973, № 5, p. 178.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
4.XI.1982

УДК 541.64:532.77:546.32

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИАКРИЛАМИДА В РАСТВОРАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ

Мягченков В. А., Куренков В. Ф., Ахмедъянова Р. А.

Наряду с негативными моментами, связанными прежде всего с ухудшением эксплуатационных показателей полимерных композиционных материалов, деструкция может сопровождаться и позитивными изменениями отдельных (в частности, технологических) свойств полимеров и композиций на их основе [1–3]. Так, метод деструкции может оказаться весьма

перспективным при получении полимерных образцов с фиксированными значениями средней ММ и определенным характером ММР. Получение с препартивной целью полимеров с известным ММР по методу деструкции в ряде случаев имеет несомненные преимущества по сравнению с традиционным методом фракционирования [4]. Это связано как с временными фактором (процессы фракционирования при препартивном получении полимеров весьма продолжительны [4]), так и с отсутствием трудностей, обусловленных поиском оптимальных систем растворитель — осадитель. Немаловажным обстоятельством является и то, что массы образцов полимеров, получаемых методом деструкции, могут в десятки и даже в сотни раз превышать массы препартивно выделенных фракций.

Цель данной работы — нахождение таких условий деструкции одного из крупнотоннажных водорастворимых полимеров — поликарбамида (ПАА), которые обеспечивали бы возможность, с одной стороны, в широких пределах варьировать ММ продуктов деструкции, а с другой — исключить возможность протекания вторичных реакций (имидаизация, деполимеризация, образование межмолекулярных спивок и т. д.).

Выполнение сформулированных условий позволяло надеяться и на успех в вопросе оценки ширины ММР исходного образца ПАА по данным о кинетике деструкции по методу Ениколовова — Берлинга [5, 6]. Специальными поисковыми экспериментами такие условия были найдены: растворитель вода, концентрация исходного раствора ПАА 0,4%, а деструктирующего агента $K_2S_2O_8$ — 0,5–5% от веса ПАА, температура 50°.

В работе использовали ПАА фирмы «Nitto Chem. Ind., Ltd.» (Япония), который имел $M_w = 7,4 \cdot 10^6$ и степень гидролиза 0,017 (содержание ионогенных звеньев в полимере), $K_2S_2O_8$ квалификации х.ч. дважды перекристаллизованный из воды, $NaCl$ квалификации х.ч. Все растворы готовили на бидистilledированной воде.

Деструкцию осуществляли в стеклянном реакторе объемом 75 см³, снабженном магнитной мешалкой, обратным холодильником, устройством для пропускания инертного газа и отбора проб, а также вискозиметром (диаметр капилляра $0,56 \cdot 10^{-3}$ м), с помощью которого контролировали вязкость раствора ПАА ($c=0,4\%$) в ходе деструкции. Точность терmostатирования реактора и вискозиметра составляла 0,02°. Деструкцию проводили в атмосфере гелия при 50°. В ходе процесса с помощью шприца отбирали пробы и из них готовили 0,5 M растворы $NaCl$, которые использовали для определения ММ вискозиметрическим методом (при 25°) по формуле [7]: $[\eta] = 7,19 \cdot 10^{-3} M_w^{0,77}$. Измерения выполнили на вискозиметре ВПЖ-2 с диаметром капилляра $0,56 \cdot 10^{-3}$ м, поправка на кинетическую энергию составляла не более 2% и не учитывалась при расчете чисел вязкости.

На рис. 1 показано изменение чисел вязкости при деструкции ПАА, а на рис. 2 приведены данные вискозиметрического анализа проб, отобранных на разных стадиях процесса. По данным рис. 2, определяли текущие значения ММ. Для выборочных концентраций $K_2S_2O_8$ зависимости $\bar{M}_w = f(t)$ показаны на рис. 3. Анализ данных рис. 1–3 доказывает наличие в системе интенсивных деструктивных процессов, сопровождающихся разрывом основных цепей макромолекул ПАА, поскольку интервал изменения ММ в процессе деструкции составляет два порядка. Так, при величине отношения $[K_2S_2O_8] : [\text{ПАА}] = 5\%$ и $t = 420$ мин $\bar{M}_w = 5 \cdot 10^4$. Деструк-

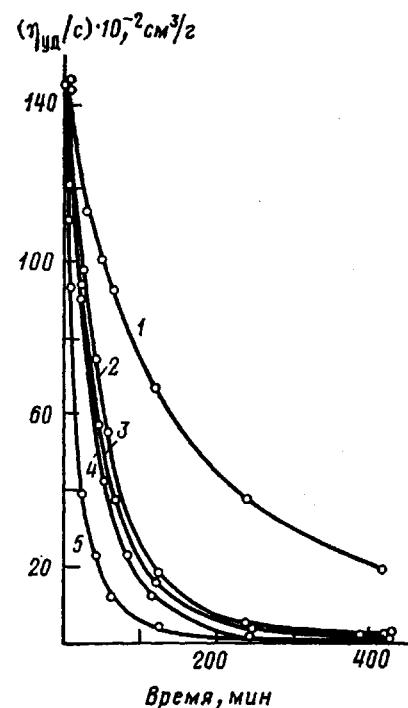
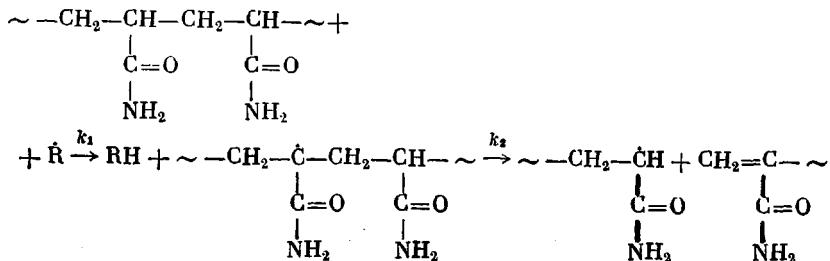


Рис. 1. Зависимость чисел вязкости от времени при деструкции ПАА $[K_2S_2O_8] : [\text{ПАА}] = 0,5$ (1); 1 (2); 1,5 (3); 2 (4) и 5 (5)

ция ПАА под действием радикалов \dot{R} , генерируемых $K_2S_2O_8$, может быть описана следующей упрощенной схемой [8]:



Разрыв углерод-углеродных связей в основных цепях ПАА под действием $K_2S_2O_8$ осуществляется по закону случая. Поскольку температура деструкции 50° , исключались деполимеризационные акты при возникновении макрорадикалов на второй стадии деструкции (с константой k_2 по схеме

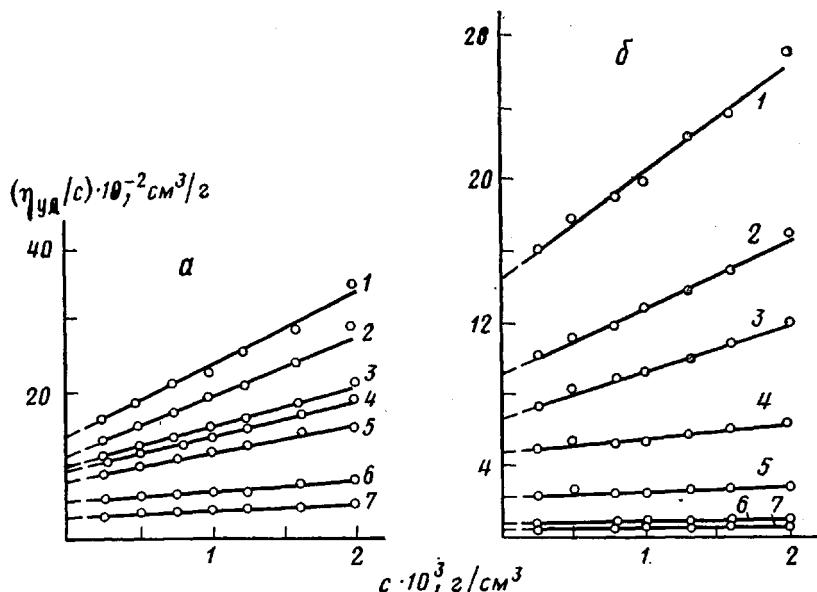


Рис. 2. Зависимость чисел вязкости от концентрации для проб, отобранных в процессе деструкции ПАА при $[K_2S_2O_8] : [ПАА] = 0,5$ (а) и 2 (б). Время отбора проб 0 (1), 20 (2), 40 (3), 60 (4), 120 (5), 240 (6) и 420 мин (7)

(1)). Отсутствие заметной деполимеризации доказано данными гравиметрического метода. Для оценки ММР исходного ПАА были рассчитаны числа α разрывов, приходящиеся на одну макромолекулу, по формуле $\alpha(t) = (M_0/M_t) - 1$, где M_0 и M_t — значения ММ в начальный ($t=0$) и текущий момент времени t соответственно. Обобщенные данные по зависимости $\alpha = f([K_2S_2O_8])$ показаны на рис. 4. Согласно данным работы Ениколовова и Берлина [6], ширина исходного ММР для ПАА $x_0 = \bar{M}_w/\bar{M}_n$ находилась по величине отрезка a , отсекаемого касательной к кривым 1 и 2 на рис. 4. Как известно [6], $a = (x_0/2) - 1$, а значит, $x_0 = 2a + 2$. По данным рис. 4, среднее значение \bar{x}_0 для исходного ПАА равно 3,1, т. е. превышает величину ширины ММР ($x_0=2$) для процессов, подчиняющихся теории Флори [9]. Повышенная полидисперсность ПАА по ММ отмечалась ранее по данным других методов оценки ММР [10–12].

Необходимо особо обратить внимание на то обстоятельство, что интенсивные деструктивные процессы в растворах ПАА под действием $K_2S_2O_8$ развиваются при 25° [13] и, как показано нами, при 50° , а значит, они заведомо происходят и при синтезе ПАА в случае использования в качестве инициатора $K_2S_2O_8$, поскольку температура синтеза, как правило, $\geq 25^\circ$. Вклад деструктивных процессов при полимеризации естественно возрастает с повышением температуры. Отсюда следует, что статистиче-

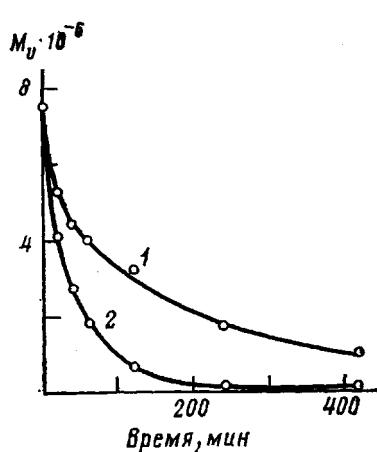


Рис. 3

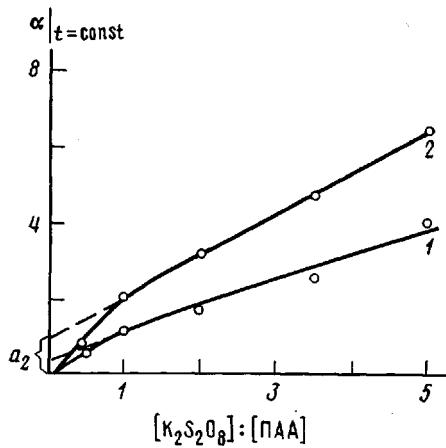


Рис. 4

Рис. 3. Изменение ММ в процессе деструкции ПАА $[K_2S_2O_8] : [\text{ПАА}] = 0,5$ (1) и 2 (2)

Рис. 4. Зависимость числа разрывов, приходящихся на макромолекулу, от концентрации $K_2S_2O_8$ для времени деструкции 40 (1) и 60 мин (2)

ские параметры (и прежде всего ММР) полимеризации для акриламида при использовании в качестве инициаторов персульфатов будут зависеть не только от индивидуальных констант инициирования, роста и обрыва кинетических цепей [14], но и от интенсивности деструктивных процессов по схеме (1). Аналогичные осложнения синтеза ввиду развития деструктивных процессов отмечены и для полиметакриловой кислоты [15] и полистиролсульфоната натрия [16, 17].

ЛИТЕРАТУРА

- Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1962, с. 252.
- Fuchs O. Dtsch. Farben Z., 1970, B24, № 5, S. 211.
- Моисеев Ю. В., Заиков Г. В. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. М.: Химия, 1979, с. 288.
- Хаггинс М., Окамото Н. В кн.: Фракционирование полимеров / Под ред. Кантона М. М.: Мир, 1974, гл. 1, с. 3.
- Берлин А. А., Вольфсон С. А., Ениколовая Н. С. Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1978, с. 319.
- Берлин А. А., Ениколовая Н. С. Высокомолек. соед. А., 1968, т. 10, № 7, с. 1475.
- Klein J., Conrad K. D. Makromolek. Chem., 1978, v. 179, p. 1635.
- Cameron G. G., Kane D. R. Makromolek. Chem., 1967, v. 109, p. 194.
- Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.-Л.: Наука, 1965, с. 267.
- Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973, с. 350.
- Мягченков В. А., Кузнецов Е. В., Куренков В. Ф. В кн.: Тр. Казанск. химико-технологического ин-та, 1967, № 36, с. 336.
- Kulicke W.-M., Klein J. Angew. Makromolek. Chemie, 1978, v. 69, № 1, p. 169.
- Haas H. C., MacDonald R. L. Polymer Letters, 1972, v. 10, № 6, p. 461.
- Kurenkov V. F., Myagchenkov V. A. Europ. Polymer J., 1980, v. 16, № 12, p. 1229.

15. Ахмедьянова Р. А., Вагапова А. К., Куренков В. Ф., Мягченков В. А. В сб.: Хим. и технол. элементоорган. соед. и полимеров. Казань, Казанская химико-технол. ин-т, 1977, вып. 6, с. 17.
16. Мягченков В. А., Куренков В. Ф., Каракеев Н. А., Френкель С. Я. Докл. АН СССР, 1976, т. 226, № 4, с. 869.
17. Куренков В. Ф. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1982, с. 46.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
2.XII.1982

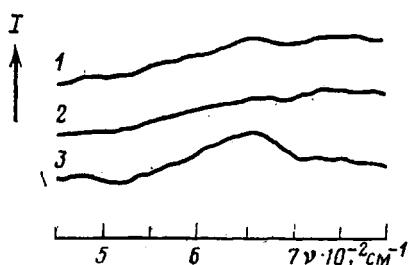
УДК 541.64 : 542.942

САМОПРОИЗВОЛЬНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ МЕТАЛЛА В АДГЕЗИОННОМ КОНТАКТЕ С ПОЛИМЕРОМ

Тишкин Н. И.

Экспериментально обнаружено явление самопроизвольного освобождения металлов (меди М1, ст. 3) от поверхностных окислов в процессе термического адгезионного контактирования с полимерами (ПЭ, пентапласт, поликарбонат, фторопласт-3М). Необходимым условием указанного явления служит блокирование доступа кислорода на границу раздела полимер — металл. Достаточное условие определяется в основном средством металла к кислороду и температурой в адгезионном контакте.

На рисунке приведены ИК-спектры, характеризующие поверхностное поглощение окислами железа [1], которое убывает до нуля при термообработке стальных подложек в адгезионном контакте с расплавом полимера в вакууме. Аналогичное поведение отмечается для подложек из меди [2]. Выяснено, что роль расплава полимера в процессе восстановления металла из окисла сводится главным образом к созданию диффузионного барьера для кислорода внешней среды. При термообработке в вакууме подложек из меди и стали, свободных от полимера, также имеет место очистка металлов от окисных пленок. Однако темп восстановления металла в последнем случае ниже, что обусловлено, вероятно, частичным окислением металла кислородом остаточного газа. Освобождение металлов от окислов в адгезионном контакте с полимерами наблюдали также на воздухе при атмосферном давлении [3], что



ИК-спектры многократно нарушенного полного внутреннего отражения стальной подложки после термообработки в адгезионном контакте с ПЭ в вакууме 10^{-5} Па при 473 К в течение 0,3 (1) и 1,8 кс (2). 3 — подложка в исходном состоянии (предварительно окислена на воздухе при 473 К в течение 3,6 кс). Предположительно отнесено на счет восстанавливавшего действия водорода.

В рассматриваемом нами случае восстановление металлов, видимо, происходит по механизму образования твердого раствора внедрения. Диссоциация окислов с переходом кислорода в газовую фазу представляется маловероятной. Об этом свидетельствуют масс-спектральные исследования предварительно окисленных подложек, располагаемых непосредственно в ионизационной камере источника ионов: обнаружен дефицит кислорода в составе газов, десорбируемых с подложек. Кроме того, контрольные нестабилизированные полимерные пленки в адгезионном контакте с окис-