

Таблица 2

Сорбционные свойства образцов ПВП со степенью кватернизации 23%, спищих различными количествами N,N'-метилендиакриламида

Количество спишающего агента, вес. %	Степень набухания, вес. %	Сорбционная емкость по Cu^{2+} , ммол/г
5	203	1,06
10	175	1,38
15	154	1,72
25	96	1,55

групп происходит компактизация структур и функциональные группы сближаются. В результате уменьшается различие в энтропии между макромолекулами со свободными и комплексно-связанными с ионами металлов функциональными группами.

В табл. 2 приведены данные по сорбции ионов меди спищими различными количествами N,N'-метилендиакриламида образцами ПВП со степенью кватернизации 23 %. Как видно из таблицы, сорбционная емкость сорбентов сначала увеличивается при повышении степени спшивания, а затем падает. В случае увеличения спшивания сорбентов происходит более жесткая фиксация выгодного для комплексообразования с ионами металлов пространственного расположения функциональных групп. Дальнейшее возрастание степени спшивания наряду с фиксацией создает препятствия для диффузии ионов в сорбент.

ЛИТЕРАТУРА

1. Салдадзе К. М., Копылова-Балова В. Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980, с. 336.
2. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970, с. 360.

Институт теоретических проблем химической технологии АН АзССР

Поступила в редакцию
27.II.1983

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

УДК 541.64 : 542.952 : 547.39

АКТИВИРОВАНИЕ ЭПОКСИДАМИНОМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ИНИЦИИРОВАННОЙ ПЕРЕКИСЬЮ БЕНЗОИЛА

Галибей В. И., Эпимахов Ю. К., Батог А. Е.,
Дерменжи Н. М.

Среди множества известных бинарных инициирующих систем значительный интерес представляют системы, возникающие при взаимодействии диацильных пероксидов с третичными аминами. Благодаря высокой эффективности некоторые из них с успехом применяются для инициирования радикальных процессов [1]. С целью повышения прочности, теплостойкости и адгезии к различным материалам в полимерные композиции часто добавляют эпоксидные соединения [2]. Поскольку по строению эпоксидамин (ЭА) является третичным амином, можно предположить,

что в сочетании с пероксидом бензоила (ПБ) его можно использовать в качестве окислительно-восстановительной системы, инициирующей полимеризацию виниловых мономеров.

Цель настоящей работы — изучение кинетики полимеризации метилметакрилата (ММА), инициированной ПБ в присутствии ЭА.

MMA отмывали от ингибитора 10%-ным раствором щелочи, водой, сушили над CaCl_2 и подвергали трехкратной перегонке в вакууме в атмосфере аргона. Смешиванием рассчитанных количеств исходных растворов ПБ, ЭА в мономере и чистого MMA готовили растворы заданной концентрации. Дилатометры сразу же заполняли растворами исследуемой концентрации и помещали в термостат для полимеризации. Полимеризацию проводили при $333,0 \pm 0,1$ К. Концентрацию компонентов инициирую-

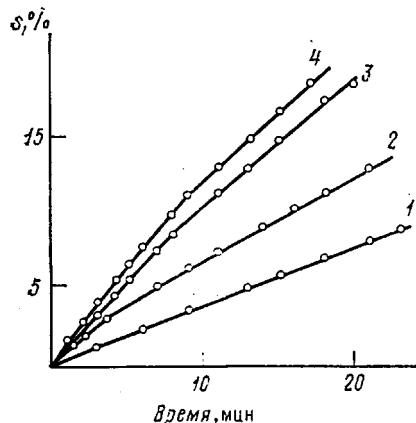


Рис. 1

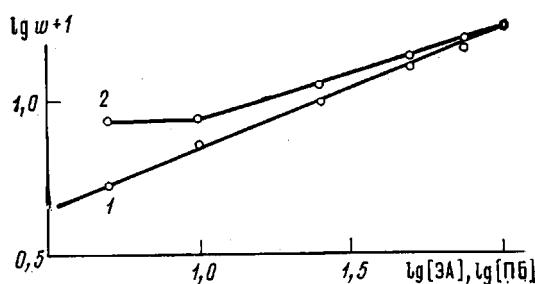


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость глубины полимеризации от времени. 0 (1), 10 (2), 50 (3) и 100 моль/м³ (4). [ПБ]=100 моль/м³. Здесь и на рис. 2 температура 333 К

Рис. 2. Определение порядка *w* по ПБ (1) и ЭА (2). Температура 333 К

щей системы варьировали в пределах 100–5 моль/м³. Скорость полимеризации *w* рассчитывали для начальной стационарной стадии полимеризации по тангенсу угла наклона кривых глубина полимеризации *s* — время.

Из рис. 1 следует, что введение в систему ЭА и увеличение его концентрации приводит к ускорению полимеризации MMA, инициированной ПБ. Следует отметить, что на кинетических кривых глубина полимеризации — время наблюдается излом, который наступает тем раньше, чем ниже концентрация ЭА в инициирующей системе. Второй прямолинейный участок имеет больший наклон, чем кривая 1, характеризующая скорость полимеризации при той же концентрации ПБ в отсутствие ЭА. Такой характер кинетических кривых свидетельствует о том, что в данной

Кинетические параметры полимеризации MMA, инициированной ПБ – ЭА (Температура 333 К)

[ПБ] моль/м ³	[ЭА] моль/м ³	$w \cdot 10^2$, моль/м ³ ·с	[ПБ]	[ЭА]	$w \cdot 10^2$, моль/м ³ ·с
			моль/м ³	моль/м ³	
100	100	174	100	100	174
75	100	162	75	75	151
50	100	131	50	50	144
25	100	101	25	25	117
10	100	73,3	10	10	88,5
5	100	53,6	5	5	86,3
			100	0	58

системе наблюдается активирование полимеризации ММА не только эпоксидиамином, но и продуктами его взаимодействия с ПБ, подобно тому, как при полимеризации стирола, инициированной системой ПБ — диметиланилин [3].

Были определены порядки $w_{\text{пол}}$ по ПБ и ЭА (рис. 2). Порядок w по ПБ оказался постоянным во всем исследуемом концентрационном интервале и равным 0,4. Порядок w по ЭА равен 0,3 только в концентрационном интервале 100–10 моль/м³, при более низкой концентрации ЭА он уменьшается.

Численные значения w в зависимости от концентраций компонентов инициирующей системы приведены в таблице. Как видно, введение в систему ЭА и увеличение его концентрации приводят к возрастанию w по сравнению со скоростью полимеризации, инициированной только ПБ.

Таким образом, ЭА подобно диметиланилину ускоряет полимеризацию ММА, инициированную ПБ, и его можно рекомендовать в качестве акти-ватора полимеризации ММА в массе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов. М.: Наука, 1972, с. 240.
2. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1977, т. 3, с. 1152.
3. Галибей В. И., Волошановский И. С., Эпимахов Ю. К. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 8, с. 602.

Одесский государственный
университет им. И. И. Мечникова

Поступила в редакцию
1.III.1983

УДК 541.64 : 539.199 : 532.77

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИХ ДАННЫХ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНФОРМАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ

Цветков В. Н., Лезов А. В.

Для количественной интерпретации экспериментальных данных по вискозиметрии применяются теории, связывающие конформационные характеристики полимерных молекул с их гидродинамическими свойствами, изучаемыми в растворе. Среди этих теорий широко используется теория Хирста [1, 2], моделирующая гидродинамические свойства цепной молекулы червеобразным ожерельем. Формула, связывающая характеристическую вязкость раствора $[\eta]$ с молекулярной массой M для достаточно длинной цепи ($L/A \gg 1$) в этой теории представлена в каноническом виде

$$M/[\eta] = \Phi_\infty^{-1} (M_L/A)^{4/5} M^{1/5} + 0,89 \Phi_\infty^{-1} (M_L^2/A) \left[\ln \frac{A}{d} - 1,43 \right], \quad (1)$$

где M_L — молекулярная масса единицы длины цепи, $\Phi_\infty = 2,2 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹, L — контурная длина цепи, A — длина сегмента Куна, d — гидродинамический диаметр цепи.

Первый член в формуле (1) учитывает гидродинамическое взаимодействие, а второй — эффект протекания. В выражении (1) член протекания становится равным нулю при $A/d = 4,18$, т. е. при этом значении A/d