

анализ температурных зависимостей изменения адгезионной прочности покрытий на основе ВПС от их концентрационного состава может быть рассмотрен как косвенное доказательство в пользу ориентации на поверхности субстрата полярных групп иономерной компоненты (рис. 2). Однаковый угол наклона температурных зависимостей адгезионной прочности для покрытий на основе ВПС с различным содержанием ионогенной компоненты (2,5 вес. %) указывает на достижение адсорбционного насыщенного поверхностного слоя при введении небольших добавок иономера. Такие концентрации иономера в составе покрытия не отражаются на их гидрофильности, позволяя получать покрытия с высокой прочностью адгезионного контакта и повышенной стойкостью к действию температуры.

Исследование остаточных внутренних напряжений, которые сохраняются в покрытии после его отверждения (через 10 дней), в зависимости от состава ВПС носит немонотонный характер (табл. 2). При малых концентрациях иономера (до 5 вес. %) в составе сетчатого полиуретана иономерная компонента — эффективная пластифицирующая добавка, позволяющая снизить внутренние напряжения покрытий в 1,5–2 раза. Скачкообразное изменение остаточных внутренних напряжений при введении 20–30 вес. % иономера в состав полиуретана и их более высокие значения в сравнении с индивидуальными компонентами ВПС указывают на незавершенность процессов фазового расслоения между компонентами системы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Взаимопроникающие полимерные сетки. Киев: Наукова думка, 1979. 159 с.
2. Sperling L. H., Michalakis E. N. J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, N 12, p. 3811.
3. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М., Карабанова Л. В., Храмова Т. С. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 46.
4. Macknight W. J., Gaggart W. P., Stein R. S. J. Polymer Sci., Polymer Symp., 1974, v. 45, p. 113.
5. Куксин А. Н., Сергеева Л. М. В кн.: Новые методы исследования полимеров. Киев: Наукова думка, 1975, с. 146.
6. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии/Под ред. Воюцкого С. С., Панич Р. М. М.: Химия, 1974, с. 151.
7. Файнерман А. Е., Миньков В. И. В кн.: Новые методы исследования полимеров. Киев: Наукова думка, 1975, с. 29.
8. Куксин А. Н., Солтыс М. Н., Липатов Ю. С., Горичко В. В. В кн.: Синтез и физико-химия полимеров. Киев: Наукова думка, 1975, № 15, с. 66.
9. Санжаровский А. Т. Физико-механические свойства полимерных и лакокрасочных покрытий. М.: Химия, 1978. 183 с.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
25.I.1983

УДК 541(64+515+127)

#### ВЛИЯНИЕ СТАБИЛЬНОГО АЗОТОКИСНОГО РАДИКАЛА НА КИНЕТИКУ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ СТЕПЕНЕЙ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Бугрова Т. А., Дьячков А. И., Ефимов А. Л.,  
Ефимов Л. И., Зубов В. П.

Ранее при изучении кинетики радикальной полимеризации, ингибираванной стабильными свободными радикалами, полагали [1], что при взаимодействии ингибитора с полимерными радикалами во время индукционного периода образуются неактивные продукты, которые не оказывают влияния на дальнейший ход полимеризации. В ряде работ [2–5] было экспериментально изучено влияние стабильных азотокисных радикалов на полимеризацию мономеров акрилового ряда в интервале глубины пре-

вращения до 5–7 %. В частности, было установлено, что азотокисные радикалы — эффективные ингибиторы термической и инициированной полимеризации метилметакрилата (ММА) и стирола и определены константы ингибирования. Однако оставалось неясным, как скажется введение азотокисных радикалов на полимеризацию при глубоких конверсиях. Данная работа посвящена изучению влияния стабильного азотокисного радикала — 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиридин-1-оксила (ТМПО) на полимеризацию MMA в области конверсий автоускорения.

Исследование проводили в присутствии вещественных инициаторов: дициклогексилпероксидикарбоната (ЦПК), перекиси бензоила (ПБ), ДАК, а также в присутствии фотосенсибилизатора — диацетила. Концентрацию инициаторов подобрали таким образом, что начальная скорость неингибиранной полимеризации была практически одинаковой во всех рассматриваемых случаях. MMA с содержанием основного продукта 99,9 %, которое контролировали методом ГЖХ, обрабатывали алюмогелем для разрушения перекисных соединений [6]. Для удаления растворенного кислорода реакционную смесь продували аргоном. Исследование полимеризации проводили при помощи специально разработанного калориметра [7]. При фотополимеризации облучение проводили ртутной лампой СВД-120, из спектра которой набором светофильтров вырезали область с  $\lambda=420$  нм, соответствующую максимуму поглощения диацетила. Скорость полимеризации и степень превращения определяли при обработке термограмм по уравнениям, приведенным в работе [8]. Средневязкостную ММ определяли по характеристической вязкости  $\eta$  раствора ПММА в хлороформе при 25° с использованием вискозиметра Уббелоде и рассчитывали по уравнению [9]

$$[\eta] = 4,8 \cdot 10^{-5} \bar{M}^{0.8}$$

После окончания отчетливо выраженного индукционного периода стационарная скорость полимеризации практически совпадает со стационарной скоростью неингибиранной реакции при полимеризации с ДАК и диацетилом и уменьшается с увеличением концентрации ТМПО в случае инициирования полимеризации ЦПК и ПБ. Как показали расчеты, уменьшением концентрации инициатора за счет расхода его во время индукционного периода можно пренебречь. Поэтому уменьшение начальной скорости реакции в присутствии ТМПО можно объяснить только расходом инициатора по нерадикальному механизму [5, 10] или слабым ингибиющим действием первичных продуктов ингибирования.

Зависимость индукционного периода  $\tau$  от концентрации ТМПО имеет линейный характер для полимеризации с ЦПК, ПБ, ДАК и искривляется в сторону больших времен при фотосенсибилизированной полимеризации (рис. 1). Было обнаружено (при обработке экспериментальных данных по методу, описанному в работе [11]), что конверсия, при которой начинается автоускорение, не зависит от концентрации введенного ингибитора, тогда как на стадии автоускорения с увеличением начальной концентрации ТМПО снижается эффект увеличения скорости полимеризации (рис. 2), и уменьшается ММ образующегося ПММА (70°, инициирование 0,5 % ПБ).

$[\text{ТМПО}] \cdot 10^3$ , моль/л	0,2 9,10	0,5 6,85	0,7 5,90
$\bar{M}_v \cdot 10^{-5}$			

Обращает на себя внимание тот факт, что эффект снижения максимальной скорости полимеризации зависит от природы инициатора и температуры, причем при вещественном инициировании с повышением температуры он выражается сильнее (рис. 3, прямые 3 и 4), а при фотоинициировании слабее (рис. 3, прямые 5 и 6).

Зависимость максимальной скорости полимеризации и молекулярной массы ПММА от начальной концентрации ТМПО свидетельствует о том,

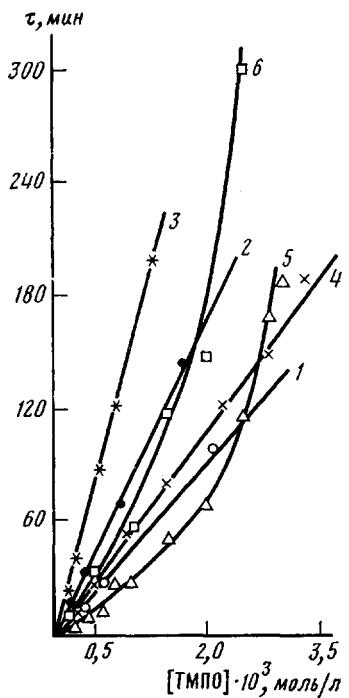


Рис. 1

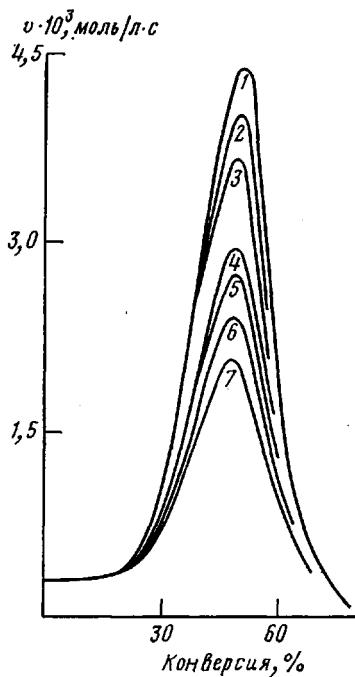


Рис. 2

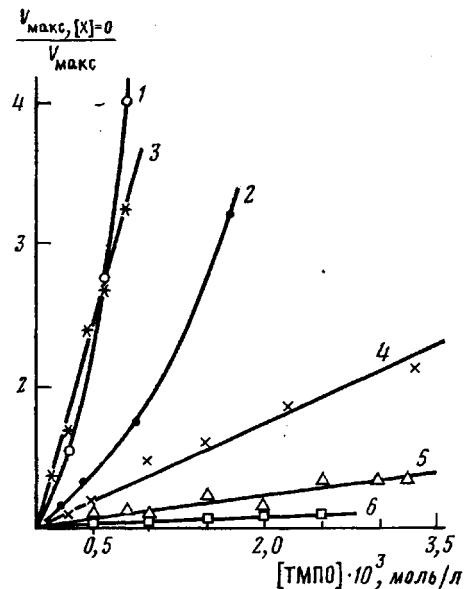


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость индукционного периода  $\tau$  полимеризации MMA, инициированной 0,5% ПБ при 70° (1), 0,1% ЦПК при 50° (2), 0,04% ДАК при 70° (3), 2% ДАК при 50° (4), 1% диацетила при 30° (5), 0,2% диацетила при 50° (6) от концентрации ТМПО

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации MMA, инициированной 2% ДАК при 50°, в присутствии ТМПО:  $[ТМПО]=0$  (1),  $2,8 \cdot 10^{-4}$  (2),  $5,6 \cdot 10^{-4}$  (3),  $9,8 \cdot 10^{-4}$  (4) и  $1,5 \cdot 10^{-3}$  (5),  $2,2 \cdot 10^{-3}$  (6),  $3,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л (7)

Рис. 3. Зависимости  $v_{\max, [X]=0} / v_{\max}$  от концентрации ТМПО при полимеризации MMA, инициированной 0,5% ПБ при 70° (1), 0,1% ЦПК при 50° (2), 0,04% ДАК при 70° (3), 2% ДАК при 50° (4), 1% диацетила при 30° (5), 0,2% диацетила при 50° (6)

что продукты взаимодействия нитроксильных и полимерных радикалов — слабые ингибиторы. Продукты взаимодействия нитроксильных радикалов с первичными радикалами не принимаются в расчет, так как известно [12], что в течение индукционного периода средняя длина кинетических цепей может быть довольно значительной даже для самых сильных ингибиторов. В таком случае независимо от того, с каким инициатором проводится полимеризация, образующиеся продукты ингибирования следует считать идентичными.

При полимеризации в присутствии слабого ингибитора для скорости расходования акрилатных радикалов можно записать

$$d[R^\cdot]/dt = v_i - k_0[R^\cdot]^2 - k_n[R^\cdot] - k_x[R^\cdot][X],$$

где  $v_i$  — скорость инициирования,  $[R^\cdot]$ ,  $[X]$  — концентрация акрилатных радикалов и ингибитора;  $k_0$ ,  $k_x$ ,  $k_n$  — константы квадратичного обрыва, обрыва на ингибиторе, линейного обрыва [7].

Если выразить концентрацию акрилатных радикалов через скорость полимеризации ( $v = k_p[R^\cdot][M]$ ), учесть, что в точке максимальной скорости  $dv/dt = 0$ , и пренебречь в этой области квадратичным обрывом [7], то для максимальной скорости полимеризации получим следующее выражение:

$$\frac{1}{v_{\max}} = \frac{1}{v_{\max, [X]=0}} + \frac{k_x}{k_p v_i [M]} [X]$$

или в относительных единицах

$$\frac{v_{\max, [X]=0}}{v_{\max}} = 1 + \frac{k_x}{k_n} [X]$$

Как видно из рис. 3, линейная зависимость  $v_{\max, [X]=0}/v_{\max}$  от  $[X]$  выполняется при полимеризации с ДАК при 50 и 70° и диацетилом при 30 и 50°. Для полимеризации с ПБ и ЦПК зависимость  $v_{\max, [X]=0}/v_{\max}$  от  $[X]$  имеет отчетливо выраженный нелинейный характер. Из рисунка видно, что константы слабого ингибирования  $k_x$  на продуктах взаимодействия нитроксильных радикалов с полимерными, определяемые из тангенса угла наклона этих зависимостей, имеют различные значения.

Таким образом, при одинаковой скорости инициирования на одном и том же ингибиторе полимерные радикалы в области автоускорения гибнут с различными наблюдаемыми константами скорости. Поскольку константа скорости взаимодействия ингибитора и акрилатных радикалов в идентичных условиях одна и та же независимо от типа инициатора, можно сделать предположение о различии локальных концентраций компонентов в полимеризующейся системе.

Действительно, имеются данные о наличии неоднородностей в полимеризатах MMA [13, 14]. Причем неоднородному распределению подвержены все компоненты полимеризующейся системы, в том числе и инициатор. В зависимости от природы инициатора степень неоднородности может быть разной. В таком случае, варьируя природу инициатора и оставляя неизменным ингибитор, мы каждый раз будем иметь дело с различными эффективными концентрациями акрилатных радикалов. Это в свою очередь не может не привести к различным зависимостям максимальной скорости полимеризации от концентрации ингибитора. Существование неоднородного распределения инициаторов и ингибиторов в полимеризующейся смеси было экспериментально доказано ранее для спицых систем на примере полимеризации диметакрилата триэтиленгликоля [15, 16].

Таким образом, скорость полимеризации MMA в области конверсий автоускорения уменьшается с увеличением начальной концентрации стабильного азотокислого радикала ТМПО с различной интенсивностью в зависимости от природы инициатора и температуры. Вероятная причина этого — неоднородное распределение компонентов в полимеризатах MMA. Обнаруженная неоднородность распределения инициаторов имеет достаточно общий характер и может оказывать существенное влияние на ход полимеризации.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Гладышев Г. П. Полимеризация виниловых мономеров. Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1964, с. 126.
- Гольдфайн М. Д., Рафиков Э. А., Кожевников Н. В., Степухович А. Д., Трубников А. В. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 8, с. 1671.

3. Гольдфейн М. Д., Рафиков Э. А., Степухович А. Д., Скрипко Л. А. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 3, с. 672.
4. Трубников А. В., Гольдфейн М. Д., Степухович А. Д. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 10, с. 733.
5. Трубников А. В., Гольдфейн М. Д., Кожевников Н. В., Рафиков Э. А., Степухович А. Д., Томашук В. И. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 11, с. 2448.
6. Макаров Ю. А., Воронина Л. Н., Ефимов Л. И., Измаилова И. С., Кулев Э. А., Скугарова А. В., Тюленева В. П. А. с. 162835 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1964, № 11, с. 15.
7. Дьячков А. И., Ефимов А. Л., Ефимов Л. И., Бугрова Т. А., Зубов В. П., Самарин А. Ф., Артемичев В. М., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 10, с. 2176.
8. Арулин В. И., Ефимов Л. И. Тр. по химии и хим. технологии, Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1970, вып. 2, с. 74.
9. Bischoff J., Desreux V. Bull. Soc. chim. belges, 1952, v. 61, № 1, p. 10.
10. Карапетова З. С., Касацкина О. Т., Гагарина А. В., Эмануэль Н. М. Докл. АН СССР, 1981, с. 259, № 4, с. 885.
11. Лачинов М. Б., Королев Б. А., Древаль В. Е., Череп Е. И., Зубов В. П., Виноградов Г. В., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 2220.
12. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. 2-ое изд. испр. и доп. М.: Наука, 1966, с. 153.
13. Бельговский И. М., Корниенко Г. Н., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 8, с. 564.
14. Matisová-Rychlá L., Rychlý J., Lazát M. Macromolek. Chem., 1975, v. 176, N 9, p. 2701.
15. Лагунов В. М., Голиков И. В., Королев Г. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 131.
16. Лагунов В. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ярославль: Ярославск. политехн. ин-т, 1982, с. 103.

Поступила в редакцию  
15.II.1983

УДК 541.64:547.39

## ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

*Шапиро Л. В., Луховицкий В. И., Поликарпов В. В.*

Полиакриламид (ПАА) широко применяют в различных отраслях промышленности. Наиболее высокомолекулярный полимер образуется при полимеризации акриламида в водных растворах [1, 2]. В последнее время появляется все больше работ, в которых рассматривается полимеризация акриламида в концентрированных водных растворах. Как известно, полимеризация акриламида в растворах с содержанием мономера выше 10–15 вес.% приводит к образованию спирального, нерастворимого в воде полимера [3]. Для предотвращения сшивания полимеризацию в концентрированных растворах проводят в присутствии небольших количеств щелочи, амиака, аминов и т. п. [4, 5]. Щелочные добавки влияют на скорость полимеризации и молекулярную массу ПАА (рис. 1, а). В ряде работ [6, 7] особенности полимеризации акриламида в концентрированных водных растворах связывают с образованием в растворе в процессе полимеризации  $\beta, \beta', \beta''$ -нитрилпропионамида (НПА) вследствие взаимодействия акриламида со щелочью или амиаком. Однако, объяснения образованием НПА наблюдаемые эффекты, авторы не приводят каких-либо данных о кинетике образования НПА в исследуемых системах.

Данная работа посвящена изучению влияния НПА на полимеризацию акриламида и условий его образования в водных растворах.

В работе использовали акриламид фирмы «Мицубиси, Кемикл Индастри», очищенный сублимацией в вакууме (т. пл. 85°), NaOH, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, амиак (в виде водного раствора) и бензол марки х. ч., дистиллированную воду. НПА получали по методике, описанной в работе [8] (т. пл. 182°).

Приготовленные для полимеризации растворы заливали в стеклянные ампулы и