

для зондов меньшей массы. С другой стороны, увеличение длины зонда сильнее влияет на степень торможения вращательной подвижности в полимере (по сравнению с жидкостью). Поступательная и вращательная подвижность сегмента полимерной цепи на временах $t \approx v_n^{-1} \approx v_b^{-1}$ оказывается близкой к вращательной подвижности зонда I, равного по своим размерам кинетическому элементу цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барашкова И. И., Коварский А. Л., Вассерман А. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 91.
2. Барашкова И. И., Вассерман А. М., Коварский А. Л. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 6, с. 434.
3. Балабаев Н. К., Грибцов А. Г., Шноль Э. Э. Численные эксперименты по моделированию движения молекул. Движение изолированной полимерной цепочки. М.: ИПМ АН СССР, 1972, ч. III.
4. Грибцов А. Г. Некоторые аспекты молекулярной динамики полимеров. Пущино: НЦБИ АН СССР, 1981.
5. Дебай П. Полярные молекулы. М.-Л.: ГОНТИ, 1931, с. 111.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20.VI.1984

УДК 541(64+183.12+49)

ДЕГИДРАТАЦИЯ И ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ ПОЛИКОМПЛЕКСОВ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИ-Н-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗНЫМИ СПОСОБАМИ

Болячевская К. И., Литманович А. А., Паписов И. М.,
Литманович А. Д., Черкезян В. О.

Внутри- и межмолекулярные реакции в поликомплексах (ПК) локализованы соответственно в петлях (дефектах) и в двутяжных участках [1]. Поэтому можно предположить, что скорость и глубина протекания таких реакций будут значительно зависеть от структуры ПК, определяемой соотношением и взаимным расположением этих участков. На структуру ПК, по-видимому, могут влиять условия его формирования.

Нами проведено сравнительное изучение термодегидратации полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК) кислот и их поликомплексов с поливинилпирролидоном (ПВП), полученных разными способами — смешением растворов полимеров и матричной полимеризацией.

ПАК и ПМАК получали радикальной полимеризацией в бензоле при 60°, инициатор — ДАК (0,1% от массы мономера). Молекулярную массу ПАК ($2 \cdot 10^6$) и ПМАК ($3 \cdot 10^5$) определяли вискосимметрически соответственно в 2 н. NaOH при 25° и в 0,002 н. HCl при 30° [2], ПВП молекулярной массы $3,6 \cdot 10^5$ («Даиши», Япония) использовали без дополнительной обработки.

Поликомплексы ПАК — ПВП получали четырьмя способами: 1) смешением водных растворов полимеров с концентрацией 0,2 осн. моль/л (ПК-С); 2) матричной полимеризацией мономера (акриловой кислоты) в водном растворе ПВП при 60°, концентрации мономера 0,2 моль/л, ПВП — 0,2 осн. моль/л, инициатор — $K_2S_2O_8$, 1% от массы мономера (ПК-М); 3) разрушением ПК-М путем его растворения в NaOH (рН образующегося раствора 11) с последующим осаждением ПК при добавлении HCl

до $\text{pH}=2,5$ (ПК-М1); 4) частичным разрушением ПК-М при его набухании в нейтральной среде с последующим достраиванием путем добавления HCl до $\text{pH}=2,5$ (ПК-М2). Поликомплексы ПМАК и ПВП получали по первому и второму способам.

Осадки всех ПК отделяли центрифугированием, промывали водой и высушивали до постоянной массы при 60° .

Термолиз проводили в атмосфере гелия на установке, описанной в работе [3], кинетику термолиза изучали методом газовой хроматографии летучих продуктов реакции.

Известно, что при термолизе ПАК выделяются углекислый газ и вода, а при термолизе ПМАК — только вода [4]. В работе [5] показано, что в ПК (ПАК — ПВП) реакция дегидратации, сопровождающаяся образованием воды и циклических ангидридных групп, идет только в несвязанных

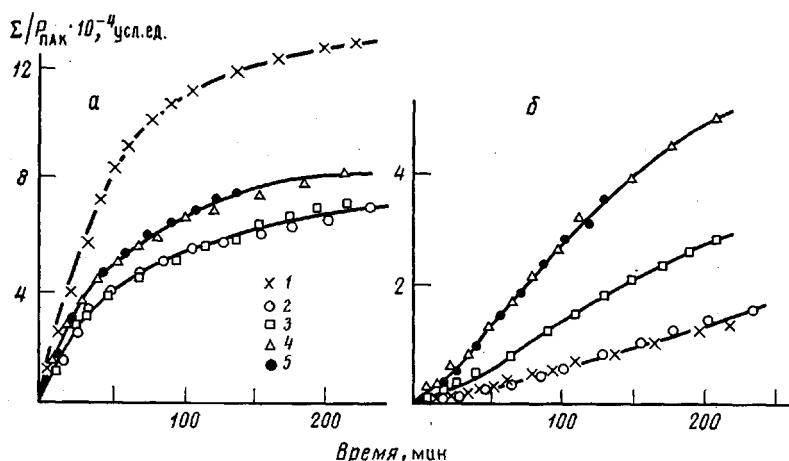


Рис. 1. Зависимость количества выделившихся H_2O (а), и CO_2 (б) от времени термолиза ПАК (1), ПК-М (2), ПК-М2 (3), ПК-М1 (4) и ПК-С (5) при 200° . По оси ординат — кумулятивная площадь соответствующих хроматографических пиков Σ , отнесенная к массе ПАК в каждом образце

в ПК участках ПАК («петлях»). В ПВП, судя по ИК-спектрам, в этих условиях изменений не происходит [5].

На рис. 1 представлены зависимости количества выделившихся воды и углекислого газа от времени термолиза ПАК и ее комплексов с ПВП, сформированных в различных условиях.

Как видно из рис. 1,а, скорость дегидратации ПАК в поликомплексах ниже, чем свободной ПАК, что согласуется с данными работы [3]. В то же время скорость этой реакции зависит от способа получения ПК. В ПК-М она заметно ниже, чем в ПК-С (как видно из рис. 2, такая же картина наблюдается при термолизе поликомплексов ПМАК-ПВП). Указанную разницу в скоростях нельзя отнести за счет отличия молекулярных характеристик (молекулярная масса, микротактичность) поликислот, использованных для получения ПК-С и поликомплексов, образующихся при матричной полимеризации. Действительно, скорость дегидратации ПК-М1 (т. е. полученного матричной полимеризацией, а затем полностью разрушенного и вновь сформированного) и ПК-С совпадают (рис. 1,а). Для этих ПК совпадают также скорости реакций декарбоксилирования (рис. 1,б), тогда как матричный комплекс ПК-М декарбоксилируется значительно медленнее.

Из приведенных экспериментальных данных можно заключить, что структура матричного ПК и ПК, полученного смешением компонентов, различна, причем это различие связано с условиями формирования того и другого ПК. Если же матричный комплекс полностью разрушить и

вновь получить ПК из образовавшейся смеси полимеров, то структура последнего (судя по кинетике его термолиза) близка к структуре комплекса смешения.

Отметим, что реакция декарбоксилирования более чувствительна к способу получения ПК, чем реакция дегидратации. Так, ПК-М2, сформированный из неполностью разрушенного матричного комплекса, характеризуется промежуточной скоростью декарбоксилирования (рис. 1, б, кривая 3), тогда как скорость дегидратации у него такая же, как и у ПК-М (рис. 1, а, кривая 4).

Обращает на себя внимание то, что кинетические кривые реакции декарбоксилирования имеют слабо выраженный S-образный характер (рис. 1, б). Декарбоксилирование сопровождается образованием гибких $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ -фрагментов в цепях ПАК, поэтому не исключено, что ускорение этой реакции связано с необходимостью релаксации напряжений, возникающих по мере протекания реакции дегидратации и образования циклических ангидридных групп; последняя реакция, как видно из рис. 1, а, сразу начинается с максимальной скоростью.

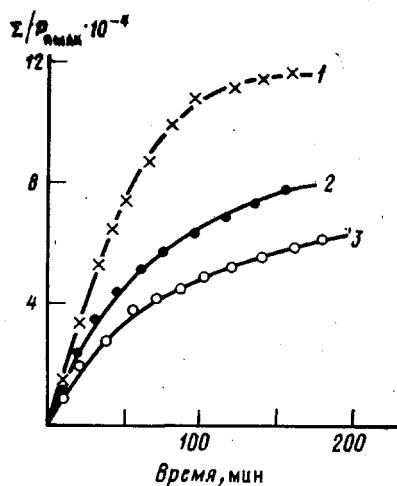
Во всех исследованных ПК отношение скорости декарбоксилирования к скорости дегидратации выше, чем в свободной ПАК, причем отношение растет в ряду ПК-М < ПК-М2 < ПК-М1 = = ПК-С. Указанный эффект нельзя объяснить большей скоростью декарбоксилирования в звеньях ПАК, связанных водородной связью с ПВП, так как эта реакция идет в ПК-М с меньшей скоростью, чем в ПК-С. По-видимому, декарбоксилированию подвержены главным образом изолированные звенья

Рис. 2. Зависимость количества выделившейся H_2O от времени термолиза при 200° ПМАК (1), ПК (ПМАК — ПВП), полученных смешением (2) и матричной полимеризацией МАК на ПВП (3)

ПАК, либо находящиеся в двутяжных участках ПК, но не связанные водородной связью с ПВП, либо остающиеся в «петлях» ПАК после образования в них циклических ангидридных звеньев.

Возникающие по мере развития реакции дегидратации напряжения приводят к частичному распаду двутяжных участков ПК [5]. Высвобождающиеся при этом звенья ПАК также могут подвергаться декарбоксилированию. Не исключено, что такой механизм вносит более весомый вклад в случае более дефектного ПК-С по сравнению с ПК-М.

Условия формирования двутяжных участков в ПК-С и ПК-М различны. В ПК-С оно происходит через случайное образование контактов между двумя макромолекулами и последующего развития последовательностей связей между их звеньями. В ПК-М двутяжные участки образуются по мере роста цепи ПАК на макромолекуле матрицы — ПВП. Поэтому в общем случае количество дефектов (как достаточно больших петель, так и одиночных свободных карбоксильных групп) в ПК-М должно быть меньше, чем в ПК-С. Это и приводит к наблюдаемым различиям в поведении того и другого комплекса либо просто за счет большего количества изолированных звеньев ПАК в ПК-С, либо за счет распада менее устойчивых (более дефектных) двутяжных участков этого ПК. При формировании ПК-М2, т. е. из не полностью разрушенного ПК-М, система обладает определенной «памятью» и реконструированный поликомплекс оказывается менее дефектным, чем ПК-С или ПК-М1; условия формирования последнего из образовавшихся при полном раз-



рушении ПК-М свободных цепочек ПАК и ПВП практически не отличаются от условий формирования ПК-С.

Таким образом, способ получения поликомплекса (матричная полимеризация, смешение готовых компонентов) существенно сказывается на его химических свойствах. Скорость и глубина внутримолекулярных превращений в поликомплексах, сформированных в разных условиях, неодинаковы и отражают различия в структуре этих поликомплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Литманович А. А., Казарин Л. А., Паписов И. М. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 9, с. 681.
2. Katchalsky A., Eisenberg H. J. Polymer Sci., 1951, v. 6, № 2, p. 145.
3. Черкезян В. О., Литманович А. Д., Годовский Ю. К., Литманович А. А., Хромова Т. Н. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 2, с. 112.
4. Eisenberg A., Yokoouata T., Samvalido E. J. Polymer Sci. A-1, 1969, v. 7, № 10, p. 1717.
5. Казарин Л. А., Барановский В. Ю., Литманович А. А., Паписов И. М. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 3, с. 212.

Московский автомобильно-
дорожный институт

Поступила в редакцию
22.VI.1984

УДК 541(64+183.2)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЕГУЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ ХОЛОДНОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ

Веселовский Р. А., Филипович А. Ю., Храновский В. А.

Процесс формирования граничных слоев эпоксидополимеров зависит от природы поверхности контактирующего твердого тела [1]. В случае низкоэнергетической поверхности (гидрофобизированное стекло) термодинамические параметры (удерживаемый объем, параметр взаимодействия полимер – растворитель) практически не изменяются с изменением толщины слоя полимера, а увеличение температуры стеклования пленки в тонком слое связано с ограничением подвижности полимерных цепей вблизи твердой поверхности [2].

При формировании эпоксидного полимера на высокоэнергетических поверхностях (металл, стекло, галоидные монокристаллы) граничный слой эпоксидной композиции при холодном отверждении не переходит в полимерное состояние. Его термодинамические параметры близки по значению к величинам, характерным для эпоксидной смолы, не содержащей отвердитель. Фактором, приводящим к образованию промежуточного недоотверженного слоя, является избирательная сорбция эпоксидной смолы высокоенергетической поверхностью, вследствие чего слой адгезива обединяется отвердителем, и стехиометрия композиции нарушается. Ранее было показано, что недоотверженный слой полимера может иметь значительную протяженность [3].

Кроме этого, недоотверждение граничного слоя эпоксидополимера возможно и в результате уменьшения подвижности полимерных цепей вследствие энергетического взаимодействия с твердой поверхностью, блокирования активных групп компонентов композиции твердой поверхностью, ограничения конформационного набора макромолекул [4].