

обусловлено наличием при двойной углерод-углеродной связи фосфоноксигруппы, обладающей сильным электроноакцепторным эффектом.

Метил-2-(О-этилметилфосфонокси)акрилат получен по известному способу [4, 5], т. кип. $100^\circ/(1,33 \text{ ГПа})$, $n_D^{20} 1,4468$, $d_4^{20} 1,1912$. $M=216$ (криоскопия в бензоле) (вычислено 208). Найдено, %: С 40,21; Н 6,56; Р 14,95. $C_7H_{13}O_5P$. Вычислено, %: С 40,40; Н 6,25; Р 14,90. Чистоту мономера (обычно не менее 99,2%) определяли методом ГЖХ (хроматограф серии «Цвет», детектор — ионизационно-пламенный, газ-носитель — гелий; сорбент — 5% ХЕ-60 на хромосорбе G; длина колонки 1 м, диаметр 4 мм; температура колонки 100, испарителя 150°).

В сополимеризации использовали свежеперегретый ММА [7]. Сополимеризацию проводили в стеклянных ампулах в атмосфере аргона в растворе в бензоле (20 мл растворителя на 0,125 моля смеси мономеров) при $55 \pm 1^\circ$. Инициатор — ДАК, перекристаллизованный из этанола (т. пл. $102,5-103,0^\circ$), в количестве 0,5% от веса раствора. Для прекращения полимеризации ампулы охлаждали при 0° , а сополимер высаживали в десятикратный объем диэтилового эфира. Выделившийся сополимер отфильтровывали, промывали эфиром, сушили до постоянного веса до $50^\circ/6 \text{ ГПа}$. Для каждого исходного состава мономеров проводили не менее трех опытов. Количественный анализ состава сополимера определяли по содержанию фосфора. Константы сополимеризации рассчитывали по методу наименьших квадратов на ЭВМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Огнестойкие полимерные композиции на основе полиметилметакрилата (прогнозное исследование): Обзор. инф. Сер. «Акрилаты и поливинилхлорид»/Сост. Галле Б. С., Разинская И. Н., Попова З. В., Серегина А. И., Лихтеров В. Р., Штаркман Б. П. М.: НИИТЭХИМ, 1982. 44 с.
2. Гефтер Е. Л. Фосфорорганические мономеры и полимеры. М.: Изд-во АН СССР, 1960, с. 144.
3. *Lichtenthaler F. W.* Chem. Revs, 1961, № 6, v. 61, p. 607.
4. Лихтеров В. Р., Баландина Л. А., Эглис В. С., Гаврилов И. М. А. с. 493116 (СССР). — Оpubл. в Б. И., 1984, № 6, с. 215.
5. Лихтеров В. Р., Холоденко Г. Э., Баландина Л. А., Эглис В. С., Меркушева Н. Г., Чупров Д. К. А. с. 633253 (СССР). Оpubл. в Б. И., 1984, № 5, с. 241.
6. *Fineman M., Ross S. D. J.* Polymer Sci., 1950, v. 5, p. 269.
7. Кухарский М., Линдеман Я., Мальчевский Я., Рабек Т. Лабораторные работы по химии и технологии полимерных материалов. М.: Химия, 1965, с. 84.

Поступила в редакцию
20.IX.1984

УДК 541(64+183.12)

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ КВАТЕРНИЗАЦИИ ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА НА ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЕГО С АНИОННЫМИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Третьякова А. Я., Новикова И. Р., Барабанов В. П.

В последние годы в производстве латексов все шире применяют водорастворимые полимеры в качестве технологических и модифицирующих добавок для получения композиций с оптимальными свойствами [1, 2]. Эффективность действия полимерных добавок в значительной степени зависит от характера их взаимодействия с адсорбционными слоями эмульгатора латексных частиц.

Настоящее сообщение продолжает начатые ранее исследования [3] закономерностей межмолекулярных взаимодействий катионных полиэлектролитов (КПЭ) — производных поливинилпиридина с эмульгаторами синтетических латексов (анионными ПАВ).

Взаимодействия в водных системах КПЭ — ПАВ ввиду их практической важности широко исследовали в самых разных аспектах [4—6]. Установлено, что связывание в системах КПЭ — ПАВ реализуется в основном за счет электростатических и гидрофобных взаимодействий [7], образующиеся «комплексы» КПЭ — ПАВ ведут себя аналогично «ассоциированным полиэлектролитам» [8]. Характер взаимодействия и состав комплекса определяются природой функциональных групп, взаимодействующих компонентов, их способностью к диссоциации, гидрофобностью макромолекулярной цепи и относительной концентрацией ПАВ в смеси с КПЭ.

Настоящая работа ставит целью выяснить особенности взаимодействия кватернизированных производных поли-4-винилпиридина (ПВП) с лаурилсульфатом натрия (ЛСН) в широком диапазоне изменения соотношения концентраций [ПАВ]:[КПЭ] и дать количественную оценку их эффективности в зависимости от степени кватернизации ПВП. В работе [9] показано, что комплексообразующие свойства полимерных сорбентов на основе ПВП существенно зависят от количества кватернизированных групп в макромолекуле. Исследовали образцы со степенью кватернизации $\beta=35, 49$ и 74% .

Синтез и очистку ПВП осуществляли по известным методикам [10, 11]. Для получения кватернизированных производных ПВП использовали фракцию с $M=94\,000$. Молекулярную массу ПВП определяли вискозиметрическим методом в 96% -ном этаноле, при расчете значения K и α принимали равными 1,2 и 0,73 соответственно [12]. В качестве алкилирующего агента применяли бромистый бутил. Глубину протекания реакции задавали продолжительностью алкилирования [13]. Степень кватернизации исследуемых полисолей определялась методом argentометрического титрования.

ЛСН очищали перекристаллизацией из этанола. Чистоту проверяли по изотерме поверхностного натяжения. Значение ККМ для ЛСН, определенное кондуктометрическим методом, составляет $8,4$ ммоль/л и находится в согласии с литературными данными [14].

Системы КПЭ — ПАВ изучали кондуктометрическим и спектрофотометрическим методами при $20\pm 0,2^\circ$. Оптическую плотность измеряли на высокочувствительном спектрофотометре «Spocol-10», снабженном термостатируемой кюветной камерой. Аппаратура и методика кондуктометрических исследований описана в работе [15]. Перед проведением измерений смеси поли-*N*-бутил-4-винилпиридинийбромида (ПВВПБ) с ПАВ выдерживали 24 ч.

Исследование полиэлектролитных свойств кватернизированных производных ПВП показало, что степень кватернизации существенно влияет на электрохимическое состояние макроиона в растворе. Значения констант диссоциации K_d , рассчитанные по данным измерения электропроводности методом Брея — Крауса, для полисолей с β , равными 35, 49 и 74% соответственно, составляют $8,6\cdot 10^{-3}$; $10,5\cdot 10^{-3}$, $7,7\cdot 10^{-3}$. Зависимость $K_d=f(\beta)$ проходит через максимум. В наиболее диссоциированном состоянии находится полисоль с $\beta=49\%$, т. е. в растворе данного образца макроион несет наибольший эффективный заряд.

Как видно из рис. 1, изотерма электропроводности ЛСН в присутствии полисоли (кривая 2) существенно отличается от таковой при отсутствии полимера (кривая 1). Перегиб на кривой 1 соответствует ККМ. В отличие от кривой 1 кривая 2 имеет ряд изломов, отвечающих определенным концентрациям ПАВ в системе и характеризующих переход системы из одного равновесного состояния в другое в зависимости от глубины взаимодействия КПЭ — ПАВ. На первом участке (интервал концентрации ПАВ от 0 до 0,6 ммоль/л) наклон зависимости $\kappa=f(c_{\text{ПАВ}})$ для системы КПЭ — ПАВ меньше наклона соответствующей кривой для ЛСН. Это свидетельствует об уменьшении числа ионных образований в растворе и указывает на наличие электростатического связывания компонентов; образующийся гидрофоблизированный комплекс выпадает в осадок. При этом оптическая плотность системы меняется незначительно (рис. 1, кривая 3). Второй интервал концентраций ПАВ от 0,5 до 8,6 ммоль/л имеет два участка с различными наклонами. В интервале концентраций ПАВ от 0,6 до

Рис. 1. Изотермы удельной электропроводности (1, 2) и оптической плотности (3) ЛСН в отсутствие (1) и в присутствии ПВП с $\beta=35\%$ (2, 3). $[КПЭ]=0,1$ г/100 мл

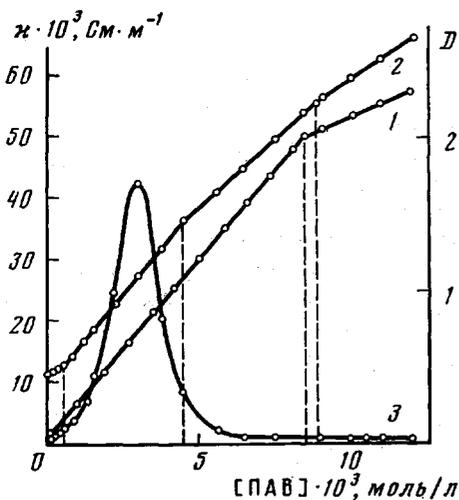


Рис. 1

Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности системы ПВП – ЛСН от соотношения $[ПАВ] : [КПЭ]$ для ПВП со степенью кватернизации 35 (1), 49 (2) и 74% (3) в области электростатического связывания

Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности системы ПВП – ЛСН от соотношения $[ПАВ] : [КПЭ]$ для ПВП со степенью кватернизации 35 (1), 49 (2) и 74% (3) в области перехода к мицеллярным растворам

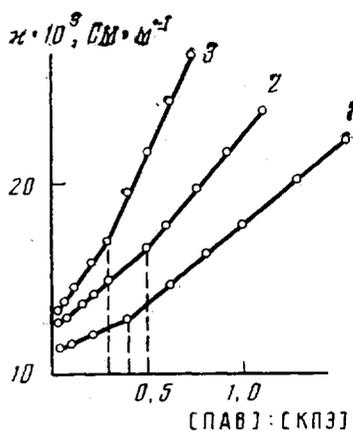


Рис. 2

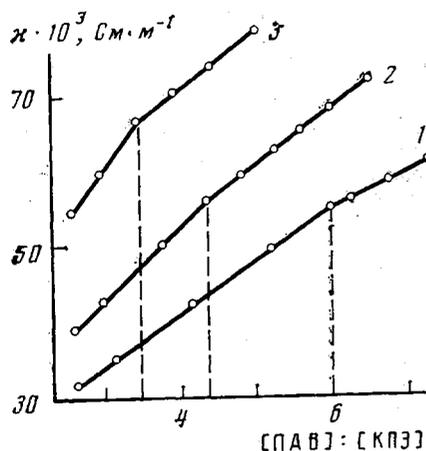


Рис. 3

4,5 ммоль/л отмечено возрастание удельной электропроводности по сравнению с областью электростатического связывания, вызванное увеличением числа переносчиков заряда за счет избыточных ионов RSO_4^- и Na^+ . Одновременно наблюдается интенсивный рост оптической плотности системы и образование устойчивой дисперсии. При содержании ПАВ свыше 4,5 ммоль/л отмечается снижение наклона зависимости $\kappa=f(c_{ПАВ})$ при одновременном уменьшении оптической плотности. Можно предположить, что дифильные ионы ПАВ, гидрофобно взаимодействуя либо с алкильными радикалами, электростатически связанными с макроионом ионов ПАВ, либо с гидрофобными участками полимерной цепи, разрушают агрегаты дисперсии и стабилизируют комплекс КПЭ – ПАВ, ориентируясь своими сульфатными группами в сторону водной фазы. При достижении концентрации ЛСН 6,0 ммоль/л система становится оптически прозрачной.

В результате рассмотренных взаимодействий ККМ лаурилсульфата натрия сдвигается в сторону больших концентраций ПАВ. При концентрации ПАВ выше 8,6 ммоль/л в растворе совместно со стабилизированным комплексом присутствуют мицеллы ПАВ. Подобный характер зависимости $\kappa=f(c_{ПАВ})$ наблюдается для всех изученных полисолей.

Однако в зависимости от степени кватернизации глубина электростатического или гидрофобного связывания аниона ПАВ макроионом проявляется в различной степени. Как следует из данных, приведенных на рис. 2, с увеличением β количество анионов ПАВ, приходящееся на одну кватернизованную группу ($n = [\text{ПАВ}] : [\text{КПЭ}]$), в области электростатического связывания изменяется, согласно K_d полисолей. Так, для полисолей со степенью кватернизации 35, 49 и 74% величина $[\text{ПАВ}] : [\text{КПЭ}]$ составляет 0,4; 0,5 и 0,3 соответственно.

Однако общее количество анионов ПАВ, связанное с макроионом полисоли, судя по сдвигу ККМ (рис. 3), растет с уменьшением β что, по-видимому, объясняется увеличением гидрофобных участков полимерной цепи. Соотношение $[\text{ПАВ}] : [\text{КПЭ}]$, отвечающее точке перехода в мицеллярную область, для полисолей с $\beta = 35, 49$ и 74% отвечает следующим значениям: 6,0; 4,4 и 3,4.

Таким образом, характер и глубина взаимодействия в системе КПЭ — ПАВ существенно зависят от степени кватернизации ПВП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нейман Р. Э. Очерки коллоидной химии синтетических латексов. Воронеж. Изд-во Воронеж. ун-та, 1980, с. 236.
2. Работнов В. В., Тихомиров Т. С., Кормер В. А. В кн.: Синтетические и искусственные латексы. Получение и модификация. М., 1982, с. 188.
3. Александровская С. А., Третьякова А. Я., Барабанов В. П. Высокомолек. соед. Б., 1984, т. 26, № 4, с. 280.
4. Бектуров Г. А., Лезкунец Р. Е. Ассоциация полимеров с малыми молекулами. Алма-Ата: Наука, 1983, с. 208.
5. Барановский В. Ю., Жданова Н. Н., Паписов И. М., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 11, с. 854.
6. Касакин В. А. В кн.: Интерполимерные комплексы. М.: Изд-во МГУ, 1984, с. 160.
7. Jones J. S., Rumsby M. G. Biochem. J., 1978, v. 169, № 2, p. 281.
8. Фельдштейн М. М., Зезин А. Б. Молек. биол., 1974, т. 8, № 1, с. 142.
9. Эфендиев А. А., Аманов Э. Б., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, с. 490.
10. Зезин А. Б., Луценко В. В., Рогачева В. Б., Алексина О. А., Калюжная Р. И., Кабанов В. А., Каргин В. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 4, с. 772.
11. Fuoss R. M., Strauss U. P. J. Polymer Sci., 1948, v. 3, № 2, p. 246.
12. Voyes A. G., Strauss U. P. J. Polymer Sci., 1956, v. 22, № 102, p. 463.
13. Кабанов В. А., Алиев К. В., Каргин В. А. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 7, с. 1618.
14. Поверхностно-активные вещества/Под ред. Абрамзона А. А., Гаевого Г. М. Л.: Химия, 1979, с. 876.
15. Третьякова А. Я. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Казань: Казан. химико-технол. ин-т, 1974, с. 132.

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

Поступила в редакцию 22.IX.1984

УДК 541.64:539.2:546.226

О СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ В ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНОКСАДИАЗОЛЬНОМ ВОЛОКНЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Попик Н. И., Никитина О. А., Шаблыгин М. В.,
Ефимова С. Г., Семенова А. С. Пожалкин Н. С.

Известно, что после обработки свежесформованного поли-*n*-фенилен-1,3,4-оксадиазольного (ПФОД) волокна серной кислотой значительно улучшаются его физико-механические показатели. Представляло интерес выяснить, за счет каких изменений в структуре ПФОД достигается наблюдаемое улучшение свойств этого полимера.