

Объяснить особенности изменения  $v_{kp}$  с увеличением содержания графита в зависимости от давления, вероятнее всего, можно следующим образом. С ростом содержания графита в композиции возможно образование алгомератов частиц наполнителя, проникновение расплава полимера в которые затруднено, что приводит к уменьшению числа контактов полимер – наполнитель. Большое давление способствует указанному проникновению, что в итоге ведет к увеличению  $v_{kp}$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полипропилен/Под ред. Пилиповского В. И., Ярцева И. К. Л., 1967. 316 с.
2. Варановский В. М., Тарара А. М., Хомик А. А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 311.
3. Привалко В. Н., Шаров А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 7. С. 14.

Киевский государственный  
педагогический институт  
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
04.09.91

УДК 541.64:539.199

© 1992 г. Э. У. Уринов, Ф. Т. Абдуллаев, В. О. Кудышкин,  
Н. А. Мухитдинова

#### НЕКОТОРЫЕ КОНФОРМАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ СОПОЛИМЕРА ДИЭТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА С АЛЛИЛГЛИЦИДИЛОВЫМ ЭФИРОМ

Радикальной сополимеризацией синтезирован гидрохлорид сополимера диэтиламиноэтилметакрилата и аллилглицидилового эфира. По данным седиментации и характеристической вязкости рассчитаны молярные массы образцов и найдены константы в уравнении Марка – Куна – Хаувинка. Вычислено значение длины сегмента Куна, которое в случае сополимера в 1,5–2 раза превышает размеры сегмента обычных гибкоцепных макромолекул и вместе с тем ниже, чем у гомополимера диэтиламиноэтилметакрилата.

В литературе имеются работы, посвященные синтезу и свойствам полимеров и сополимеров аминоалкилметакрилатов, в том числе и водорастворимых [1]. Методом радикальной полимеризации нами синтезирован водорастворимый гидрохлорид сополимера диэтиламиноэтилметакрилата (ДЭМА) с аллилглицидиловым эфиром (АГЭ) при молярном соотношении компонентов 7 : 3 соответственно.

В стеклянные ампулы помещали инициатор в количестве 0,03–2 мол. % от суммы мономеров, заливали ДЭМА и АГЭ в молярном соотношении 7 : 3 и разбавляли диоксаном в соотношении 1 : 2 по объему. Ампулы обезгаживали многократным замораживанием и размораживанием при остаточном давлении 0,13 Па, запаивали и помещали на 5 ч в термостат при 333 К, затем ампулы вскрывали и содержимое по каплям приливали в ацетоновый раствор HCl с целью получения гидрохлорида сополимера.

Характеристическую вязкость измеряли в 0,1 н. водном растворе KCl при 298 К в вискозиметре Уббелоде со временем течения растворителя 89 с. Величины  $[\eta]$  и другие параметры приведены в таблице.

**Гидродинамические характеристики гидрохлорида сополимера  
ДЭМА - АГЭ в 0,1 н. KCl при 298 К**

Образец, №	$[\eta] \cdot 10^{-3}$ , см <sup>2</sup> /г	$S_0 \cdot 10^{10}$ , с	$k_s \cdot 10^{-2}$ , см <sup>2</sup> /г	$\bar{M}_{S\eta} \cdot 10^{-3}$ , г/моль	$\bar{M}_z/\bar{M}_w$	$K_X$	$\alpha_\eta$
1	1,17	4,03	1,69	441	1,8	0,23	1,48
2	0,91	3,48	1,25	312	—	0,67	1,45
3	0,88	3,27	1,17	280	1,6	0,49	1,45
4	0,66	3,10	0,93	225	1,5	0,31	1,37
5	0,55	2,88	—	183	—	0,26	1,33
6	0,48	2,53	—	140	—	0,46	1,33
7	0,44	2,47	—	130	—	0,33	1,31
8	0,39	2,40	—	117	—	0,28	1,28

Скоростную седиментацию проводили на аналитической ультрацентрифуге 3180 (МОМ, Венгрия) при скорости вращения ротора 42 000 об./мин в односекторной кювете с высотой вкладыша 12 мм.

При взаимодействии эпоксидной группы АГЭ с HCl она раскрывается и образуется гидроксильная группа, кроме того, происходит сорбция хлора на третичный азот аминогруппы, что подтверждают данные ИК-спектроскопии. Исчезают полосы поглощения валентных и деформационных колебаний C=C-связи 1635, 1320, 1330 см<sup>-1</sup>, а также 830, 1260 см<sup>-1</sup>, характерные для эпоксигруппы. Появляется полоса 3400 см<sup>-1</sup>, присущая OH-группе. Вследствие этого усиливаются гидрофильные свойства сополимера, выраженные в способности растворяться в воде. Согласно результатам элементного анализа, образцы сополимеров, синтезированные при разных концентрациях инициатора, однородны по составу и соответствуют 68 мол.% ДЭМА и 32 мол.% АГЭ.

Для высокомолекулярных образцов была исследована концентрационная зависимость коэффициентов седиментации, удовлетворяющая соотношению  $S^{-1}=S_0^{-1}(1+k_c)$  (рис. 1). Значения концентрационного параметра  $k_c$  приведены в таблице. Отношение  $k_c/[\eta]=\gamma$  для высокомолекулярных образцов имеет значение  $\gamma=1,4$ . Эта величина для исследованных образцов сохраняется постоянной. Однако она меньше ее теоретически ожидаемого значения  $\gamma=1,7$  для гибкоцепных полимеров [2]. Значение фактора плавучести  $1-\bar{\rho}_0=0,17$  определяли пикнометрически в 0,1 н. водном растворе хлористого калия. Полидисперсность образцов  $M_z/M_w$  рассчитана по расплыванию седиментационной границы с учетом влияния концентрации на дисперсию [3]. Экспериментальные данные также приведены в таблице.

ММ образцов рассчитывали по данным  $S_0$  и  $[\eta]$  по формуле  $\bar{M}_{S\eta}=[\eta]S_0R/(1-\bar{\rho}_0)A_0)^{1/2}[\eta]^{1/2}$  при значении гидродинамического инварианта  $A_0=(3,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$  эрг/град·моль<sup>2</sup> [4]. На рис. 2 в двойном логарифмическом масштабе представлены зависимости  $S_0$  и  $[\eta]$  от ММ образцов. Данные зависимости, обработанные методом наименьших квадратов, соответствуют уравнениям

$$[\eta] = 4,0 \cdot 10^{-3} \bar{M}_{S\eta}^{0,79}, \text{ см}^2/\text{г} \quad (1)$$

$$S_0 = 2,24 \cdot 10^{-15} \bar{M}_{S\eta}^{0,40}, \text{ с} \quad (2)$$

Подобные исследования были проведены и для гидрохлорида гомополимера ПДЭМА [5] и получены значения для  $K_\eta$  и  $a$   $4,78 \cdot 10^{-3}$  и  $0,86$ , а также  $K_z$  и  $1-\beta$   $2,8 \cdot 10^{-15}$  и  $0,38$  соответственно.

Сопоставление значений коэффициентов приведенных уравнений для гидрохлорида гомополимера ПДЭМА и гидрохлорида сополимера ДЭМА/АГЭ показывает, что они различаются. Это может свидетельствовать о разном гидродинамическом поведении их молекул в растворе.

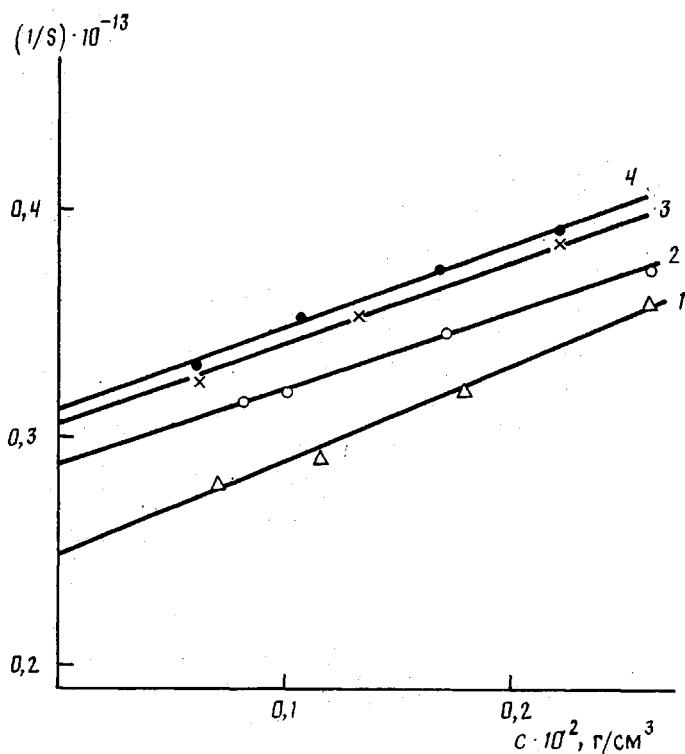


Рис. 1. Концентрационная зависимость коэффициентов седиментации гидрохлоридов сополимеров ДЭМА/АГЭ. Номера прямых соответствуют номерам образцов в таблице

При исследовании гидродинамических характеристик молекул полиалкилакрилатов было показано, что размеры клубков макромолекул данных полимеров чувствительны к термодинамическому качеству растворителя [6, 7]. Поэтому значения экспонент  $\alpha$  и  $\beta$  в уравнениях (1) и (2), большие 0,5 отражают влияние дальнодействий в молекулах. Об этом свидетельствуют также значения коэффициентов набухания клубков  $\alpha_n$  (таблица), вычисленные для гидрохлорида сополимера ДЭМА/АГЭ из соотношения  $\alpha_n^3 = [\eta]/[\eta]_0$ . Величина  $[\eta]_0$  была рассчитана нами по значению  $K_0$ , определяемого из отрезка, отсекаемого на оси ординат рис. 3:  $[\eta]_0 = K_0 \cdot M^{\alpha}$  [8].

В связи с этим гидродинамические свойства гидрохлорида сополимера ДЭМА/АГЭ рассмотрены с позиций теорий, учитывающих эффект исключенного объема, и невозмущенные размеры цепи сополимера определяются экстраполяцией данных в области  $M \rightarrow 0$  [7, 9].

$$[\eta]/M^{\alpha} = \Phi_0 \left( \frac{\lambda A}{M_0} \right)^{\alpha} + 0,51 \Phi_0 B M^{\alpha} \quad (3)$$

$$(M^{\alpha}/S_0)^3 = \left( \frac{N_A \pi_0 P_0}{1 - \bar{v} \rho_0} \right)^3 \left[ \left( \frac{\lambda}{M_0} \right)^{\alpha} A^{\alpha} + B M^{\alpha} \right] \quad (4)$$

Здесь  $\Phi_0 = 2,87 \cdot 10^{21}$ ,  $P_0 = 5,11$ ;  $M_0$  — молекулярная масса мономерного звена;  $\lambda$  — его длина в направлении основной цепи;  $A$  — длина сегмента Куна.

На рис. 3 представлены графики, соответствующие формулам (3) и (4). Из отсекаемых на оси ординат отрезков получены следующие оцен-

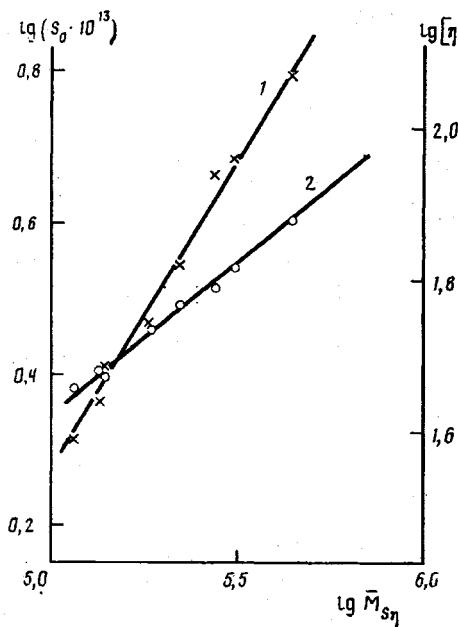


Рис. 2. Зависимость  $\lg [\eta]$  (1) и  $\lg S_0$  (2) от  $\lg \bar{M}_{S\eta}$  для сополимера в 0,1 н. растворе KCl

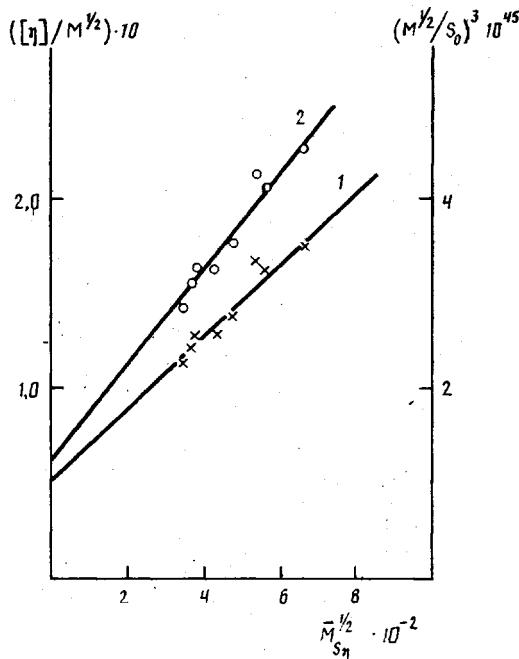


Рис. 3. Зависимость  $[\eta]/\bar{M}^{1/2}$  (1) и  $(M^{1/2}/S_0)^3$  (2) от  $\bar{M}_{S\eta}^{1/2}$  для гидрохлорида ДЭМА/АГЭ в 0,1 н. растворе KCl

ки: по данным седиментации  $A_s = (34 \pm 2) \cdot 10^{-8}$  см, вискозиметрии —  $A_v = (25 \pm 1) \cdot 10^{-8}$  см при значениях  $M_0 = 200$ ,  $\lambda = 2,5 \cdot 10^{-8}$  см,  $\eta_0 = 0,894 \cdot 10^{-2}$  П.

Как видно, значение длины сегмента Куна  $A_s$ , полученное из данных по поступательному трению, превосходит значение  $A_v$ , определенное из

вискозиметрии. Причиной расхождения  $A_1$  и  $A_n$ , как было указано, является взаимная несогласованность теоретических значений параметров  $\Phi_0$  и  $P_0$  [10]. Полученное значение длины сегмента  $A_{cp}=30 \cdot 10^{-8}$  см в 1,5–2 раза превышает размеры сегментов обычных гибкоцепных молекул. Вместе с тем значение  $A$  для сополимера гидрохлорид ДЭМА/АГЭ меньше, чем у гомополимера гидрохлорид ПДЭМА, для которого  $A=40 \cdot 10^{-8}$  см [5]. По-видимому, взаимодействие функциональных групп ослаблено в случае гидрохлорида сополимера ДЭМА/АГЭ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскаров М. А., Мухитдинова Н. А., Назаров А. Полимеризация аминоалкилакрилатов. Ташкент, 1977. С. 175.
2. Wales M., Van Holde K. E. // J. Polym. Sci. 1954. V. 14. P. 81.
3. Лавренко П. Н., Горбунов А. А., Уринов Э. У. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18, № 1. С. 244.
4. Цветков В. Н., Лавренко П. Н., Бушин С. В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
5. Назаров А., Мухитдинова Н. А., Исмаилов Ф., Аскаров М. А. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 7. С. 539.
6. Андреева Л. Н., Горбунов А. А., Диценко С. А., Корнеева Е. В., Лавренко П. Н., Платэ Н. А., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 3. С. 209.
7. Цветков В. Н., Харди Д., Штеникова И. Н., Корнеева Е. В., Пиреева Г. Ф., Нигроу К. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 2. С. 349.
8. Твердохлебова И. И. Конформация макромолекул. М., 1981. 283 с.
9. Stockmayer W. H., Fixman M. // J. Polym. Sci. C. 1963. V. 1. P. 137.
10. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986. С. 378.

Институт химии и физики полимеров  
Академии наук Узбекистана,  
Ташкент

Поступила в редакцию  
01.10.91

УДК 541.64:547.314

© 1992 г. О. Л. Васильева, В. С. Райда, Е. Е. Сироткина

#### ВВЕДЕНИЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ ГРУПП В СОСТАВ ПОЛИСТИРОЛА

Описана реакция иодирования полистирола и последующей конденсации с фенилацетиленом в присутствии катализаторов на основе солей палладия. Найдены условия протекания реакций, позволяющие проводить их с хорошими степенями превращения без заметного протекания побочных макромолекулярных реакций сшивания и деструкции, а также получать продукты с заданной степенью замещения.

Широкие перспективы в проведении полимераналогичных превращений ПС открывает использование региоселективных каталитических реакций конденсации, проходящих с промежуточным иодированием ПС с заданной степенью замещения [1]. Успешная реализация одной из таких реакций – реакции арилирования олефинов [2] позволяет надеяться на проведение целого ряда других сходных по типу реакций конденсации. Одной из них может служить ацетиленовая конденсация иодаренов с терминальными ацетиленами [3]. Реакции с индивидуальными иодаренами проходят в присутствии палладиевых катализаторов в мягких усло-