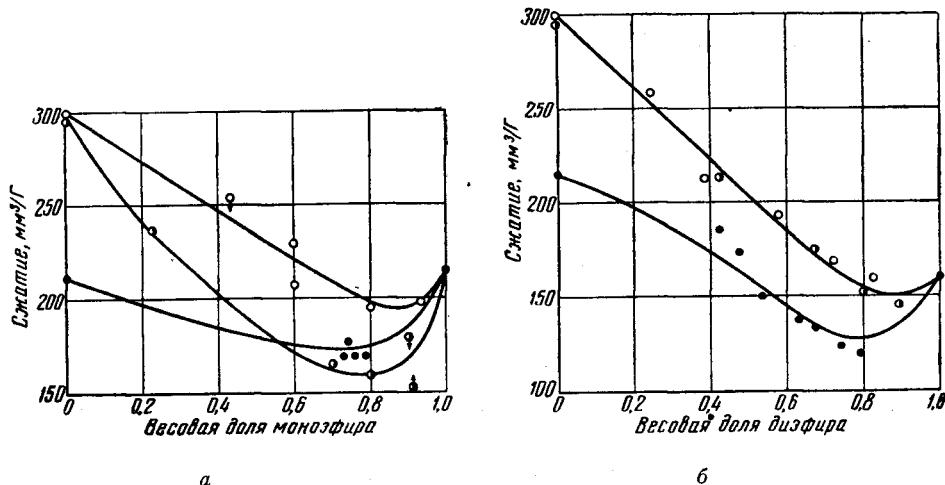


ОБ АДДИТИВНОСТИ СЖАТИЯ ПРИ СОВМЕСТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Л. Б. Соколов, А. Д. Абкин

Вычисление состава сополимера и скоростей совместной полимеризации по сжатию (контракции) полимеризующейся системы проводится довольно широко. В основе расчета лежит предположение об аддитивности сжатия, т. е. предположение, что сжатие полимеризующейся системы — линейная функция от состава образующегося полимера. Это позволяет, зная величины сжатия при раздельной полимеризации и величину сжатия при их сополимеризации, определить состав образующегося полимера. Однако одним из нас [1] ранее отмечалось, что аддитивность сжатия при сополимеризации — не общий случай, и проверка указанных предположений об аддитивности сжатия, несомненно, необходима.



Зависимость удельного сжатия от состава сополимера

а: ○ — система метилметакрилат — монозифир; ● — метилакрилат — монозифир; б: ○ — система метилметакрилат — диэфир; ● — метилакрилат — диэфир; ● — стирол — диэфир

При исследовании [2] совместной полимеризации ряда виниловых соединений (метилакрилат, метилметакрилат, стирол) с синтезированными нами производными α -хлоракриловой кислоты (α -хлоракриловый эфир 2-этоксиэтанола — далее «монозифир» и ди- α -хлоракриловый эфир этиленгликоля — далее «диэфир») мы имели возможность проверить аддитивность сжатия для этих систем. Сжатие системы определяли дилатометрически, состав полимера — по содержанию хлора. Результаты представлены на рисунке (а и б).

Рисунки показывают, что для всех шести систем с участием указанных производных α -хлоракриловой кислоты аддитивность сжатия не наб-

людается; наличие минимума на кривой сжатие — состав говорит о том, что присутствие в полимерной цепи разнородных звеньев способствует рыхлой упаковке. Это вполне согласуется с тем хорошо известным фактом [3], что сополимеры почти всегда кристаллизуются значительно хуже, чем раздельные полимеры. Особенно сильное отклонение от аддитивности наблюдается в случае систем с моноэфиром, что обусловлено, очевидно, наличием у двойной связи моноэфира большого заместителя — $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$. Дальнейшее увеличение длины заместителя может, однако, привести к аддитивности (вследствие увеличения гибкости). У систем с диэфиром следует отметить меньшее отклонение от аддитивности, чем у систем с моноэфиром. Это, видимо, связано с тем, что вступление в реакцию второй двойной связи и образование сетчатой структуры в случае диэфира может повлечь за собой некоторое упорядочение системы. Из этого следует, что на начальных стадиях процесса, когда вторая двойная связь в диэфире ведет себя как инертный заместитель, подобно — OC_2H_5 -группе моноэфира, отклонение от аддитивности должно быть больше, чем на поздних стадиях, когда в реакцию вступают непрореагировавшие двойные связи диэфира.

Таким образом, настоящая работа еще раз показывает, что аддитивность сжатия при совместной полимеризации не является общим случаем.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
13 IV 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Абкин, Докторская диссертация. Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, М., 1954.
2. Л. Б. Соколов, А. Д. Абкин, Ж. физ. химии, 33, 1387, 1959.
3. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд. ин. лит., 1953.

ON THE ADDITIVITY OF COMPRESSION IN COPOLYMERIZATION

L. B. Sokolov, A. D. Abkin

S u m m a r y

It has been shown that in the copolymerization of 2-ethoxyethyl- α -chloroacrylate and of glycol di- α -chloroacrylate with methylacrylate, methylmethacrylate and styrene compression of the system is not a linear function of the composition of the copolymer formed. On the basis of these as well as other data it has been inferred that additivity of compression in copolymerization is not a general case.