

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Г. Урман, И. Я. Слоним, А. Д. Ермолаев, Высокомолек. соед., 6, 2107, 1964.
2. Я. Г. Урман, И. Я. Слоним, А. Д. Ермолаев, Высокомолек. соед., 8, 251, 1966.
3. А. Шапиро, Химия и технол. полимеров, 1964, № 4, 52.
4. У. Tabata, Н. Kimura, Н. Sobue, K. Oshima, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1713, 1964.
5. Э. В. Прут, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 8, 1905, 1966.

УДК 66.095.26:678.744

О ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ИМИДОВ И СВОЙСТВ ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ ОТ СТРОЕНИЯ ИСХОДНЫХ МОНОМЕРОВ

Т. В. Шереметева, Г. Н. Ларина, И. Н. Штеникова

В последние годы в иностранной литературе появились сообщения о свободнорадикальной и анионной полимеризации N-замещенных имидов малеиновой кислоты [1—3], но сведения о кинетике полимеризации отсутствуют.

Мы исследовали скорости полимеризации N-метил-, N-бутил- и N-изобутилмалеинимидов и определяли молекулярные веса образующихся полимеров по коэффициенту седиментации, коэффициенту диффузии и характеристической вязкости. Проведено сопоставление этих величин со скоростями полимеризации и молекулярными весами цитраконимидных аналогов. Показано, что в одинаковых экспериментальных условиях как скорости полимеризации, так и молекулярные веса полимеров малеиновой кислоты на 1,5—2 порядка выше соответствующих величин, полученных для имидов цитраконовой кислоты (см. таблицу).

Как следует из приведенных выше данных, оказалось правильным высказанное нами ранее предположение, что характер полимеризационных процессов этой группы мономеров определяется не только циклоимидной структурой, но и наличием или отсутствием метильной группы при двой-

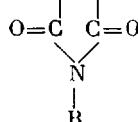
Полимеризация замещенных малеинимидов

Имид	Мол. вес	$[\eta]$	Валовая скорость, г/сек^*	Условия эксперимента **
N-Метилмалеинимид	—	—	$1,8 \cdot 10^{-4}$	60°, концентрация имида 2,5 мол/л,
N-Метилцитраконимид	—	—	$1,52 \cdot 10^{-6}$	концентрация ДАК
N-Бутилмалеинимид	160 000	0,6	$1,07 \cdot 10^{-4}$	0,14 моль/л (в ДМФА).
N-Бутилцитраконимид	10 000	0,08	$0,6 \cdot 10^{-5}$	Блочная полимеризация, 1,15 мол. % ДАК, 60°.
N-Изобутилмалеинимид	280 000	0,81	$1,01 \cdot 10^{-4}$	ДАК, 60°.
N-Изобутилцитраконимид	20 000	0,095	$0,88 \cdot 10^{-6}$	Блочная полимеризация, 0,287 мол. % ДАК, 60°.

* Значения валовых скоростей определены на прямолинейном участке за первые 65 мин.

** ДАК — динитрил азоизомасляной кислоты, ДМФА — диметилформамид.

ной связи. В случае имидов цитраконовой кислоты наиболее вероятен обрыв растущей полимерной цепи в результате передачи цепи на мономер за счет отрыва водородного атома от метильной группы и образования стабильного радикала $\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-$, ингибирующего процесс.



Для производных малеиновой кислоты самоингибиование исключается вследствие отсутствия метильной группы при двойной связи.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
19 IX 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. R. M. J o s h i, Makromolek. Chem., 62, 140, 1963.
2. R. C. P. C u b b o n, Polymer, 6, 419, 1965.
3. L. E. C o l e m a n, J. C o u r a d y, J. Polymer Sci., 38, 241, 1959.

УДК 678(744+746):678-13

О СТЕПЕНИ КОМПОЗИЦИОННОЙ ОДНОРОДНОСТИ АЗЕОТРОПНЫХ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

*И. А. Барановская, А. Д. Литманович, М. С. Протасова,
В. Е. Эскин*

Проведенные в последние годы исследования композиционной неоднородности сополимеров стирола (Ст) с метилметакрилатом (ММА) и бутилметакрилатом (БМА) методом светорассеяния [1—7] показали, что для некоторых образцов сополимеров Ст — MMA величина Q/Q_{\max} (количественная характеристика композиционной неоднородности образца) достигает 0,3—0,7 [1—3], что превосходит на два порядка значение Q/Q_{\max} , рассчитанное для сополимеров глубоких конверсий на основе существующих представлений о процессе радикальной полимеризации [8, 9].

В отдельных случаях экспериментально установлена [7, 10] значительная неоднородность сополимеров Ст — MMA, полученных из исходной смеси мономеров азеотропного состава, ожидаемая неоднородность которых равна нулю вплоть до 100%-ной глубины превращения (конверсии). В исследовании [5] неоднородным оказался азеотропный сополимер Ст — MMA 61/4, заполимеризованный в блоке до конверсии 70,65%, тогда как для других образцов азеотропных сополимеров с конверсией $\leqslant 28\%$ (при блочной полимеризации) заметной неоднородности обнаружено не было. Цель этого исследования — проверить в какой степени однородность азеотропных сополимеров Ст — MMA связана с глубиной конверсии. Одновременно путем проведения серии особо тщательных измерений, мы имели в виду выяснить, какая минимальная степень неоднородности может быть надежно установлена при современном состоянии метода светорассеяния.

Светорассеяние растворов измеряли на фотоэлектрическом нефелометре Sofica, инкременты показателя преломления $v = dn/dc$ — на рефрактометре ИРФ-23 с дифференциальной кюветой. Методика получения сополимеров Ст — MMA 67/1, 67/2, 67/4 и 74/1 была такой же, как и в работе [5].

Результаты измерений кажущегося молекулярного веса ($M_{\text{каж}}$) для четырех образцов азеотропных сополимеров, исследованных в этой работе, представлены в табл. 1 (v — инкремент показателя преломления сополимера в данном растворителе, v_A и v_B — то же для двух гомополимеров, змеянь которых входят в сополимер). Из табл. 1 видно, что различие $M_{\text{каж}}$ в растворителе с наибольшим и наименьшим v не превышает 30%.

Как показали измерения [5], для сополимеров Ст — MMA параметр Р (характеризующий преобладание одного из компонентов сополимера в его более высокомолекулярной фракции) мал. В этом случае величину Q мож-