

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].

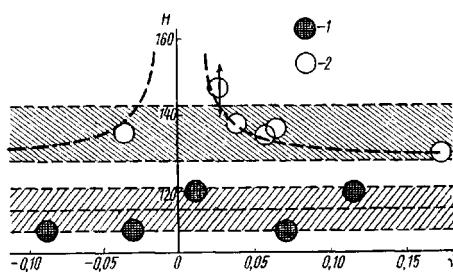
Результаты измерений кажущегося молекулярного веса ($M_{\text{каж}}$) для четырех образцов азеотропных сополимеров, исследованных в этой работе, представлены в табл. 1 (v — инкремент показателя преломления сополимера в данном растворителе, v_A и v_B — то же для двух гомополимеров, змеянь которых входят 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-

но определить согласно

$$Q \simeq (M_{\text{как}} - M_w) / [(v_A - v_B) / v]^2. \quad (1)$$

Соответствующая оценка позволяет указать верхний предел возможной неоднородности сополимеров. Если наименьшее значение v в наборе растворителей для данного сополимера 0,025, то указанному выше разлинию в $M_{\text{как}}$ отвечает $Q / Q_{\text{max}} \leq 0,10$. В табл. 2 сопоставлены все данные



Молекулярные веса M гомополимера ПММА (1) и азеотропного сополимера Ст-ММА 74/1 (2), измеренные в растворителях с различными инкрементами v

параллельных измерений для образца 74/1 и гомополимера ПММА. Результаты этих измерений представлены на рисунке, где по оси абсцисс отложен инкремент $v = dn/dc$ в соответствующем растворителе, а по оси ординат измеренный $M_{\text{как}}$. При оценке возможностей количественного определения малой степени неоднородности сополимеров следует принимать во внимание следующее. Выявление малой неоднородности Q требует работы в растворителях с малыми инкрементами v . Неточность $\pm 0,001$ в измерении инкремента v , имеющего порядок 0,1—0,2, составляет меньшую часть ($\approx 2\%$ и менее) общей погрешности в определении M , обусловленной, в основном, ошибкой при измерении избыточной интенсивности рассеяния растворов. Та же неточность $\pm 0,001$ в инкременте $v \approx 0,02$ влечет уже 10%-ную погрешность при определении M (так как $M \sim v^2$). Кроме того, инкрементам $v \approx 0,02$ соответствует (при прочих равных условиях) на 1—1,5 порядка меньшая избыточная интенсивность рассеяния, вследствие чего общая погрешность в определении M может, в принципе, еще возрасти. Измерение M гомополимера при малых v (см. рисунок) показывает, впрочем, что при тщательных измерениях последнее обстоятельство не обязательно связано с увеличением погрешности в измерениях M . Область 5%-ной погрешности в определении M на рисунке заштрихована. Из рисунка видно, что в случае гомополимера нет выраженной тенденции к увеличению M , измеренных при малых v , выходящему за пределы обычной погрешности измерений. В случае сополимера такая тенденция имеется. За пределы 5%-ной средней погрешности выходит лишь одна точка, соответствующая $v = 0,026$, имеющая, однако, большую нежели $\pm 5\%$ индивидуальную погрешность (указанную стрелкой). Пунктирные кривые на рисунке соответствуют зависимостям $M = f(v)$ при $Q / Q_{\text{max}} = 0,04$. Таким образом тщательное измерение $M = f(v)$ в шести растворителях (в ряде случаев точка на рисунке соответствует среднему значению M из двух-трех измерений) определяет верхний предел возможной неоднородности азеотропного сополимера 74/1, как 0,04. Проведение этой серии измерений показывает, что современная техника рефрактометрических и нефелометрических измерений не позволяет уверенно фиксировать наличие композиционной неоднородности $Q / Q_{\text{max}} < 0,05$. Таким образом, мы приходим к выводу, что девять из десяти исследованных образцов азео-

топных азеотропных сополимеров Ст — ММА, полученные нами в этой работе и в [5]. Как видно из табл. 2, неоднородность $Q / Q_{\text{max}} > 0,10$ выявлена лишь для одного (61/4) из изученных нами десяти азеотропных сополимеров Ст — ММА. Кроме того, Q / Q_{max} не зависит заметным образом от глубины конверсии. Тем не менее, $Q / Q_{\text{max}} \simeq 0,10$ еще весьма большая неоднородность для сополимера азеотропного состава. Для того чтобы уточнить верхний предел неоднородности азеотропных сополимеров, мы провели серию весьма тщательных

Таблица 1
Результаты рефрактометрических и нефелометрических измерений

Образец, №	Метилэтилкетон		Толуол		Хлорбензол		Ацетофенон		Бензол		Бромоформ	
	v	$M_{\text{как}} \cdot 10^{-3}$	v	$M_{\text{как}} \cdot 10^{-3}$	v	$M_{\text{как}} \cdot 10^{-3}$	v	$M_{\text{как}} \cdot 10^{-3}$	v	$M_{\text{как}} \cdot 10^{-3}$	v	$M_{\text{как}} \cdot 10^{-3}$
67/1	0,170	170	0,061	190	0,037	220	0,026	220	—	—	—	—
67/2	0,164	170	0,062	190	0,035	200	0,024	200	—	—	—	—
67/4	0,167	220	0,063	240	0,036	260	0,025	280	—	—	—	—
74/1	0,172	130	0,064	136	0,038	137	0,026	150	0,059	135	-0,035	135

Таблица 2

Сводная таблица данных о степени однородности азеотропных сополимеров Ст-ММА

Образец, №	Полимеризация (в блоке Б или в растворе Р)	Конверсия, %	x, весовая доля Ст в сополи- мере	Q/Q_{\max}	Образец, №	Полимеризация (в блоке Б или в растворе Р)	Конверсия, %	x, весовая доля Ст в сополи- мере	Q/Q_{\max}
61/1	Б	0,52	0,54	≈ 0	67/2	Б	50,30	0,53	$\approx 0,1$
61/5	Р	6,02	0,54	$\approx 0,1$	61/7	Р	69,87	0,54	$\approx 0,1$
61/3	Б	28,14	0,54	≈ 0	61/4	Б	70,60	0,54	$\approx 0,4$
61/6	Р	33,78	0,54	$\approx 0,1$	67/4	Б	92	0,54	$\approx 0,1$
67/1	Б	35,80	0,55	$\approx 0,1$	74/1	Б	11,7	0,54	$\approx 0,05$

тропных сополимеров Ст — MMA либо однородны в композиционном отношении, либо степень их неоднородности Q / Q_{\max} не превышает 0,05.

То обстоятельство, что для некоторых азеотропных сополимеров Ст — MMA установлена существенная неоднородность (в [10] и 61/4 у нас) может означать, что при сополимеризации мономеров Ст и MMA имеет место влияние неконтролируемых пока факторов, определяющих степень композиционной неоднородности получаемого образца. Одной из целей дальнейшего исследования должно быть выявление таких факторов.

Выводы

1. Серия тщательных рефрактометрических и нефелометрических измерений, проведенных для гомополимера ПММА и азеотропного сополимера Ст — MMA, показывает, что современная техника этих измерений не позволяет установить точную степень композиционной неоднородности сополимеров, если $Q / Q_{\max} < 0,05$.

2. Девять из десяти изученных образцов азеотропных сополимеров Ст — MMA, независимо от глубины конверсии, либо однородны по составу цепей, либо их неоднородность не превышает $Q / Q_{\max} \leq 0,05$.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
19 IX 1966

ЛИТЕРАТУРА

- W. Bushuk, H. Benoit, Compt. rend. Acad. sci., 246, 3167, 1958.
- W. Bushuk, H. Benoit, Canad. J. Chem., 36, 1616, 1958.
- В. Эскин, И. А. Барановская, А. Д. Литманович, А. В. Топчиев, Высокомолек. соед., 6, 896, 1964.
- И. А. Барановская, А. Д. Литманович, М. С. Протасова, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 6, 1541, 1964.
- И. А. Барановская, А. Д. Литманович, М. С. Протасова, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 7, 509, 1965.

6. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
 7. В. Э. Эскин, А. Л. Изюмников, Е. Д. Рогожина, Ю. Н. Вырский, Высокомолек. соед., 7, 1184, 1965.
 8. Л. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит. 1963.
 9. I. Skeist, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1781, 1946.
 10. M. Leng, These de Doctorant, Universite de Strasbourg, Mars, 1962.
-

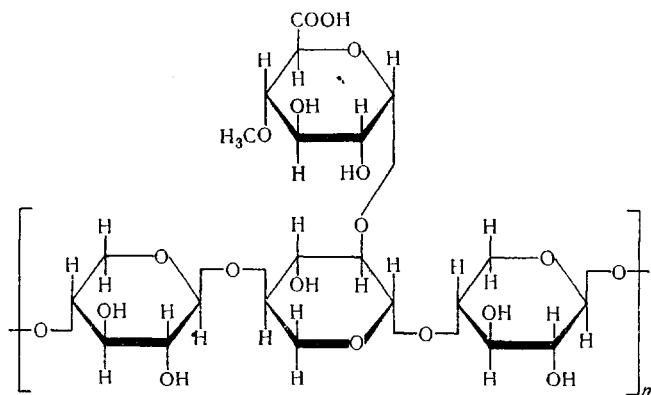
УДК 678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ В КСИЛАНЕ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Ю. В. Зеленев, В. И. Глазков

Молекулярное движение — один из основных факторов, который определяет физические свойства полимеров [1], а также, по-видимому, оказывает влияние на их химические [2] свойства. В настоящее время установлено, что ядерный магнитный резонанс (ЯМР) — один из наиболее перспективных методов, использующихся для изучения молекулярного движения в полимерах [1]. Метод ЯМР применяется главным образом для исследования молекулярного движения в твердых синтетических полимерах [1, 3, 4] и почти совершенно отсутствуют данные по исследованию молекулярного движения при низких температурах жесткоцепных и биологических полимеров. В литературе, в частности, нет данных по измерению времени спин-решеточной релаксации T_1 в области температур $77 \div 300^\circ\text{K}$ в полисахарах и других биополимерах. Исследование жесткоцепных высокомолекулярных соединений представляет большой интерес для физики полимеров, так как они имеют высокие температуры стеклования и химического разложения. Изучение жесткоцепных полимеров также значительно расширяет представление о молекулярном движении и релаксационных явлениях в полимерах в целом.

Исследованный нами ксилан является одним из основных компонентов ткани растений и типичным жесткоцепным полимером. Его структурная формула имеет вид:



Ксилан выделен из древесины березы экстракцией раствором NaOH с последующим осаждением метиловым спиртом. Исследовано содержание золы и лигнина. Коэффициент полимеризации ~ 180 . Для идентифика-