

Таким образом, из приведенных данных следует, что при сопоставлении композиционной неоднородности различных образцов сополимеров необходимо сравнивать их мольные композиционные распределения (или дисперсии этих распределений). В случае нешироких композиционных распределений или при небольшом различии в молекулярных весах мономеров для пересчета значений дисперсий  $\sigma_w^2$  и  $\sigma^2$  можно использовать приближенное соотношение

$$\sigma_w^2 \cong \rho^2 \left( \frac{\bar{x}_w}{\bar{x}} \right)^4 \sigma^2$$

Это иллюстрирует рис. 2, где для сравнения нанесены зависимости  $\sigma_w^2$  от  $\rho$  (пунктир), рассчитанные по данному соотношению.

Научно-исследовательский  
Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
29 V 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Литманович, А. Л. Изюмников, Сб. Новое в методах исследования полимеров, «Мир», 1968.
2. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», 1965.
3. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
4. В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A11, 2348, 1969.
5. А. Л. Изюмников, Ю. П. Вырский, Высокомолек. соед., A9, 1996, 1967.
6. В. Е. Эскин, Рассеяние света растворами полимеров, «Наука», 1973.

УДК 541.64:547(398 + 82)

### СИНТЕЗ ВОДОРАСТВОРIMЫХ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА С ЧЕТВЕРТИЧНОЙ СОЛЬЮ 1,2-ДИМЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНИЙМЕТИЛСУЛЬФАТА

*Л. С. Абрамова, Г. А. Габриелян, З. А. Роговин*

Исследование особенностей реакции полимеризации и сополимеризации четвертичных солей метилвинилпиридина посвящен ряд работ и обзорных статей [1—2]. Однако до настоящего времени не изучена сополимеризация акрилонитрила (АН) с четвертичной солью 1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата, хотя образующийся сополимер может представлять наибольший практический интерес для получения волокон, обладающих специальными свойствами.

В настоящей статье приведены результаты исследования процесса сополимеризации АН с четвертичной солью 1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфата в диметилсульфоксиде и водной среде.

АН (т. кип. 77,3°,  $d_4^{20}$  0,8060  $g/cm^3$ ) использовали свежеперегнанный. Четвертичную соль получали по методике [3].

В качестве инициатора при сополимеризации в водной среде использовали окисительно-восстановительную систему персульфат калия — метабисульфит натрия, а при проведении сополимеризации в диметилсульфоксиде — ДАК (1 % от массы мономеров). Концентрация мономеров в реакционной среде 12,5 %. Смеси мономеров в растворителе продували аргоном 15—20 мин., затем добавляли необходимое количество инициатора и повышали температуру реакционной смеси до 60°. Состав сополимеров рассчитывали по содержанию серы в образцах [9]; кроме того, для сополимеров, нерастворимых в воде, состав рассчитывали по содержанию четвертичного азота, определяемого методом обменной емкости по HCl [4].

В ряде случаев состав водорастворимых сополимеров определяли по количеству четвертичной соли, не вступившей в реакцию, методом УФ-спектроскопии [5].

Характер кривых, приведенных на рис. 1, показывает, что константы сополимеризации для пары мономеров АН — четвертичная соль должны быть  $< 1$  как в водной среде, так и в органическом полярном растворителе. Константы сополимеризации для этой пары мономеров были рассчитаны графическим методом Майо и Льюиса при проведении реакции до небольших степеней превращения [6], а также на основании дан-

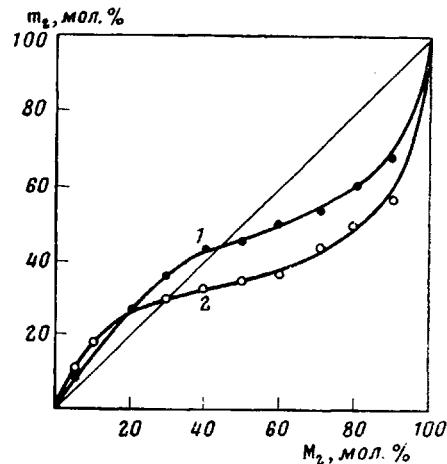


Рис. 1. Зависимость состава сополимера от соотношения мономеров в исходной смеси. Здесь и на рис. 2  $M_2$  — четвертичная соль: 1 — сополимеризация в водной среде, 2 — в ДМСО

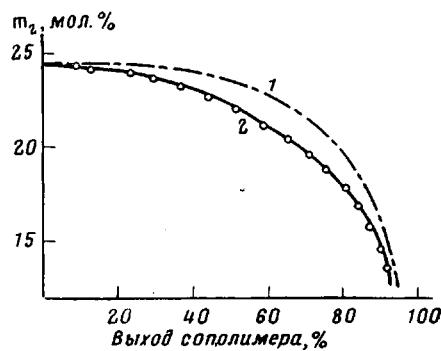


Рис. 2. Зависимость дифференциальных составов от степени превращения при сополимеризации АН с четвертичной солью: 1 — сополимеры получены в ДМСО, 2 — в воде

ных, полученных при больших степенях превращения с использованием уравнения, учитывающего выход сополимеров (расчеты проводили на ЭВМ «Проминь») [7]. Значения констант сополимеризации приведены ниже ( $M_1$  — АН).

Растворитель	вода	ДМСО
$r_1$	0,567 (0,511 *)	0,538
$r_2$	0,253 (0,252 *)	0,036
$Q_2$	4,12	8,79
$e_2$	2,59	3,18

Из сравнения приведенных данных следует, что природа растворителя оказывает существенное влияние на реакционную способность четвертичной соли метилвинилпиридина. Большую активность четвертичной соли при сополимеризации с АН в водной среде по сравнению с ее активностью в ДМСО можно объяснить более высокой степенью диссоциации четвертичной соли в водной среде.

На рис. 2 приведены кривые, характеризующие дифференциальный состав сополимеров, полученных в водной среде и ДМСО. На более высоких стадиях превращения сополимеры, полученные в ДМСО, при одной и той же степени конверсии содержат больше звеньев четвертичной соли по сравнению с сополимерами, полученными в водной среде. Как показывают расчеты распределения звеньев мономеров АН и четвертичной соли по составу (рис. 3), в сополимере, полученном в водной среде, содержатся блоки АН и четвертичной соли, состоящие из 2—5 звеньев. Очевидно, блоки АН и четвертичной соли должны чередоваться, поскольку  $r_1 \cdot r_2 < 1$ . При проведении сополимеризации в ДМСО образуются сополимеры, макромолекулы которых содержат блоки АН, состоящие из 2—5 звеньев,

\* Рассчитано на ЭВМ.

которые чередуются в основном с одним звеном четвертичной соли или с короткими блоками, состоящими из двух звеньев четвертичной соли.

Благодаря различиям в чередовании звеньев в макромолекуле, сополимеры, имеющие одинаковый среднестатистический состав, существенно отличаются по растворимости. Так, сополимеры, полученные в ДМСО, независимо от степени конверсии полностью растворяются в воде, тогда

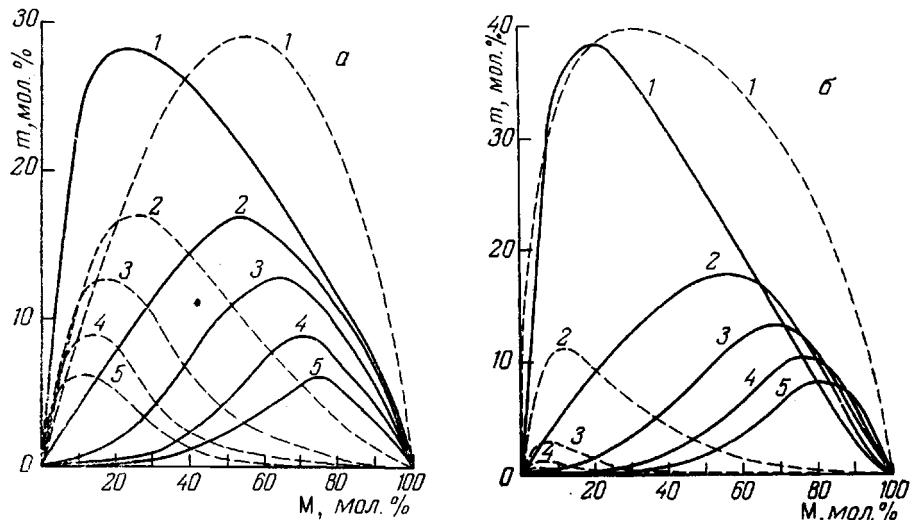


Рис. 3. Внутримолекулярное распределение в сополимерах АН — четвертичной соли при проведении сополимеризации в водной среде (а) и в ДМСО (б); пунктир — звенья четвертичной соли МВП, сплошные линии — звенья АН. Цифры у кривых — значения  $n$  (число звеньев в блоках АН — четвертичная соль)

как сополимеры такого же состава, полученные в водной среде при выходе свыше 40%, нерастворимы в воде. Водонерастворимые сополимеры АН с четвертичной солью проявляют свойства полиэлектролитов. Полученные в ДМСО сополимеры могут быть использованы для формования волокон, обладающих ионообменными свойствами.

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию  
2 VI 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кабанов, О. В. Каргина, В. А. Петровская, Высокомолек. соед., A13, 348, 1971.
2. В. А. Кабанов, Т. И. Патрикесева, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 168, 1350, 1966.
3. W. P. Shyluk, J. Polymer Sci., A2, 2192, 1964.
4. К. М. Ольшанская, М. А. Потапов, В. Д. Копылова, Н. М. Морозова, Руководство по ионообменной распределительной и осадочной хроматографии, «Химия», 1965, стр. 29.
5. М. Ю. Мазов, Химич. волокна, 1972, № 1, 75.
6. А. М. Торопцева, К. В. Белогородская, В. М. Бондаренко, Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, «Химия», 1972, стр. 399.
7. В. А. Круглова, А. В. Карабин, Высокомолек. соед., A14, 1633, 1972.