

выяснить, будет ли образовываться в месте контакта (после охлаждения) двойной слой столбчатого или иного строения при условии, когда полимеры химически не взаимодействуют друг с другом.

С этой целью были совмещены полиамидные и полиэтиленовые пленки (и для контроля полиимидные и полиуретановые пленки), поскольку эти полимеры из-за наличия реакционноспособных групп могут химически взаимодействовать друг с другом. После плавления и последующего охлаждения на границе контакта двух различных полимерных пленок возникал двойной слой независимо от того, способны или не способны химически взаимодействовать друг с другом эти полимеры (рис. 3, а и б). Наиболее четкая картина двойного слоя столбчатого строения была получена для полиамидно-полиэтиленовой пленки при температуре расплава 260° с последующей кристаллизацией образцов при 120° в течение 1 часа; при этом структура обоих полимеров в остальной части образца не изменялась.

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

Поступила в редакцию
1 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Докл. АН СССР, 180, 901, 1968.
2. D. R. Fitchmun, S. Neustan, J. Polymer Sci., 8, A-2, 1545, 1970.
3. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Н. И. Коршунова, Докл. АН СССР, 188, 1349, 1969.
4. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Н. И. Коршунова, Высокомолек. соед., А12, 649, 1970.
5. В. В. Невзоров, В. Г. Савкин, Т. И. Соголова, В. А. Белый, Механика полимеров, 1975, 839.
6. А. Г. Савкин, Т. К. Шапошникова, В. Л. Карпов, Т. И. Соголова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А10, 1584, 1968.
7. Т. М. Рогаткина, Диссертация, 1975.

УДК 541.64:547(38 + 315)

СИНТЕЗ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА И ПЕНТАДИЕНА-1,3

С. И. Шкуренко, Г. А. Габриелян, З. А. Роговин

Исследование реакции сополимеризации акрилонитрила (АН) с диенами (бутадиеном, изопреном) посвящено большое число работ [1—3] в связи с разработкой промышленного метода получения нитрильных каучуков. Недавно появилось сообщение о том, что сополимеры АН с небольшим содержанием диена, в частности изопрена, могут быть использованы для получения модифицированных ПАН-волокон, обладающих высокими усталостными свойствами [4]. Однако в литературе отсутствуют данные о возможности получения сополимеров АН с другими доступными диенами, в частности с пентадиеном-1,3 (пипериленом), не получившим до настоящего времени широкого промышленного применения. Сополимеры АН и пиперилена со значительным содержанием АН могут представлять существенный интерес для получения модифицированных волокон, обладающих улучшенными свойствами, а также для формирования этих волокон из размягченного состояния.

В данной работе приводятся результаты по изучению основных закономерностей реакции сополимеризации АН с пипериленом в ДМСО, попытки получения сополимеров указанного состава в ДМФ привели к неудовлетворительным результатам.

Для сополимеризации использовали пиперилен (т. кип. = 41,5—43°; $d^{20} 0,680 \text{ г/см}^3$), содержащий 72,3% транс- и 26,5% цис-формы. В качестве инициатора применяли персульфат калия (0,4% от веса мономеров). Сополимеризацию проводили в ампулах при 40° в атмосфере аргона. Состав сополимера рассчитывали по содержанию азота.

На рис. 1 приведены данные о зависимости состава сополимера от соотношения АН и пиперилена в исходной смеси. Кривая состава $m_2 = f(M_2)$ имеет S-образный характер и пересекает линию азеотропа при содержании в исходной смеси пиперилена в количестве, равном 62,5 мол. %.

На основании данных о сополимеризации АН и пиперилена до небольших степеней превращения (5—10%) были рассчитаны константы сополи-

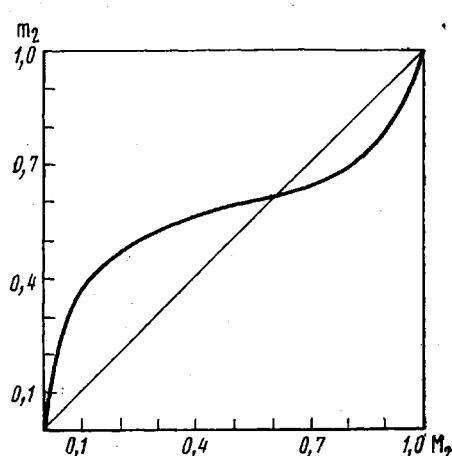


Рис. 1. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров
 M_2 — мольная доля пиперилена в исходной смеси мономеров; m_2 — то же в сополимере

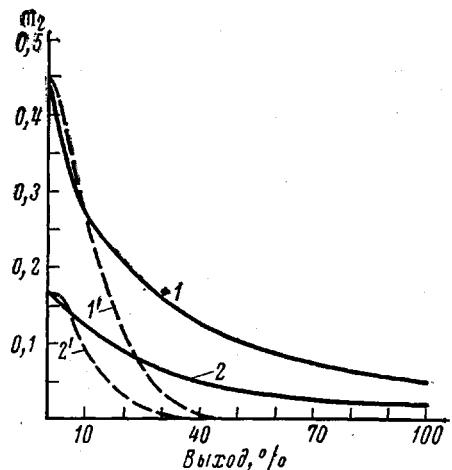


Рис. 2. Зависимость интегрального (1, 2) и дифференциального (1', 2') составов сополимеров от выхода при содержании в исходной смеси АН в количестве 95 (1, 1') и 98 мол. % (2, 2').

меризации методами Майо — Льюиса [5] ($r_1 = 0,08$ и $r_2 = 0,5$) и Файнемана — Росса [6] ($r_1 = 0,075$, $r_2 = 0,455$). Значение произведения констант сополимеризации ($r_1 \cdot r_2 < 1$) и S-образный характер зависимости m_2 от M_2 (рис. 1) свидетельствуют о склонности к чередованию звеньев АН и пиперилена.

Удельная активность Q и фактор полярности e , рассчитанные с использованием полуколичественной схемы Алfreя — Прайса [3], равны 0,87 и —0,594 соответственно. Для АН $Q = 0,6$ и $e = 1,2$ [7]. Полученные отрицательное значение e для пиперилена и положительное значение e для АН также указывают на склонность к чередованию звеньев АН и пиперилена.

На рис. 2 приведены кривые дифференциального и интегрального состава для полимеров, полученных при соотношениях АН и пиперилена в исходной смеси 98 : 2 и 95 : 5 мол. %, рассчитанные по точному уравнению [8]. С увеличением выхода сополимера повышается неоднородность последнего по составу, особенно при приближении к пределу сополимеризации, который равен 37,35% для состава исходной смеси мономеров АН : ПП = 98 : 2 мол. % и 45,31% для состава 95 : 5 мол. %. Следовательно, получение сополимера более однородного по химическому составу возможно только при добавлении пиперилена в реакционную смесь.

Проведение реакции сополимеризации в ДМСО дает возможность непосредственно в процессе сополимеризации получить концентрированные высоковязкие прядильные растворы.

ЛИТЕРАТУРА¹

1. Л. Д. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1269, 1947.
2. Е. И. Алексеева, Ж. общ. химии, 15, 1426, 1934.
3. Т. Alfrey, C. Price, J. Polymer Sci., 2, 101, 1947.
4. В. А. Петросян, Диссертация, 1972.
5. F. K. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
6. M. Fineman, S. Poss, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
7. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971, стр. 605.
8. В. С. Дюрибаум, А. Д. Абкин, В. С. Клименков, Химич. волокна, 1962, № 2, 10.

УДК 541 (64 + 24) : 539.199

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ АЛКИЛИРОВАНИЯ НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИСТИРОЛА

*Р. А. Курбанова, А. В. Рагимов, К. А. Асланов,
Д. Е. Мишиев*

Как сообщалось нами ранее [1], при алкилировании ПС эпихлоргидрином (ЭХГ) в присутствии эфирата трехфтористого бора (ЭФБ) наблюдаются два параллельно протекающих процесса: внедрение хлоргидринных групп в ароматическое кольцо, способствующее улучшению физико- и термомеханических свойств, и деструкция макромолекулярной цепи, приводящая к снижению молекулярной массы полимера.

Поскольку при взаимодействии ПС с ЭФБ в отсутствие ЭХГ ухудшаются его свойства, то улучшение свойств алкилированного ПС(ПСА) было объяснено внедрением полярных хлоргидринных групп в состав полимера.

В связи с тем, что свойства ПСА зависят от обоих факторов — деструкции и алкилирования, настоящая работа посвящена изучению влияния условий реакции алкилирования на ММР, состав и свойства ПС.

Образцы ПСА были получены алкилированием промышленного эмульсионного ПС ($\bar{M}_v = 500\ 000$) ЭХГ марки ч. в присутствии свежеприготов-

Влияние условий реакции алкилирования на ММР и свойства образцов ПСА

(Продолжительность реакции 6 час. при 60 (опыты 1–4), 25 (опыт 5)
и 75° (опыт 6))

| Опыт, № | Условия алкилирования | | Хлоргидринные группы, % | $\bar{M}_v \cdot 10^{-4}$ | $\bar{M}_v \cdot 10^{-4}$ | $\frac{W(v)^*}{W(v)_{\max}}$ | $\sigma, \text{кг}/\text{см}^2$ | $\varepsilon, \%$ | $a^{**}, \text{кг}\cdot\text{см}/\text{см}^2$ | Теплостойкость по Вика, °С |
|---------|--------------------------|--|-------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------------|-------------------|---|----------------------------|
| | наименование компонентов | содержание компонентов в смеси, вес. % | | | | | | | | |
| 1 | ЭФБ | 18,5 | | | | | | | | |
| | ПС:ЭХГ | 70:30 | 4,9 | 30 | 8,5 | 2,64 | 584 | 3,6 | 22,0 | 140 |
| 2 | ЭФБ | 37 | | | | | | | | |
| | ПС:ЭХГ | 70:30 | 4,6 | 17,5 | 7,5 | 1,80 | 485 | 3,0 | 19,0 | 120 |
| 3 | ЭФБ | 18,5 | | | | | | | | |
| | ПС:ЭХГ | 80:20 | 4,4 | 27,5 | 5,5 | 5,14 | 523 | 3,4 | 19,5 | 130 |
| 4 | ЭФБ | 18,5 | | | | | | | | |
| | ПС:ЭХГ | 90:10 | 3,5 | 27,5 | 5,0 | 8,34 | 500 | 3,1 | 18,5 | 100 |
| 5 | ЭФБ | 18,5 | | | | | | | | |
| | ПС:ЭХГ | 70:30 | 1,2 | 27,5 | 7,5 | 9,5 | 429 | 2,8 | 14,0 | 95 |
| 6 | ЭФБ | 18,5 | | | | | | | | |
| | ПС:ЭХГ | 70:30 | 4,3 | 17,5 | 10,0 | 1,75 | 558 | 3,2 | 21,0 | 130 |
| 7 | Исходный ПС | — | 70,0 | — | — | — | 330 | 1,5 | 14,0 | 78 |

* Для образца 2 в качестве $W(v)$ был условно выбран средний максимум, поскольку он преобладает по интенсивности.

** a — удельная ударная вязкость.