

Из приведенных данных следует, что при отсутствии остаточной деформации сопротивление разрушению  $\sigma_f$ , определяется только степенью ориентации молекул. Присутствие даже относительно больших (25%) количеств пластификатора практически не влияет на  $\sigma_f$ , если ориентация молекул у пластифицированных и непластифицированных образцов одинакова и не

#### Физико-механические характеристики образцов полистирола

Типы ПС	$\sigma_f$ , $\text{кГ/мм}^2$	$T_c$ , °C		Степень ориентации, $\Delta n \cdot 10^3$
		неориентированный	ориентированный	
Высокомолекулярный без пластификатора	$4,7 \pm 0,3$	95	102	4,6
То же с 25% ДБФ	$3,0 \pm 0,4$	40	46	4,4
Низкомолекулярный без пластификатора	$3,0 \pm 0,3$	74	80	1,7
То же с 25% ДБФ	$1,2 \pm 0,2$	38	43	1,2

изменяется в процессе испытания. Пластификатор снижает  $\sigma_f$ , уменьшая в полимере число молекулярных связей, воспринимающих нагрузку как в исходном состоянии, так и в процессе испытания, если при этом возникает неупругая деформация.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию  
15 VI 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

- Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокоэластических материалов, «Химия», 1964, стр. 244.
- М. А. Нагов, Т. С. Ганчева, Высокомолек. соед., A12, 273, 1970.
- В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974.
- С. Н. Журков, С. А. Аббасов, Высокомолек. соед., 3, 450, 1961.
- А. А. Таев, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1960, стр. 470.
- В. Р. Регель, Г. В. Бережкова, Сб. Некоторые проблемы прочности твердого тела, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 375.
- М. Ф. Милагин, А. Д. Габараева, Н. И. Шишкин, Высокомолек. соед., A12, 513, 1970.
- В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967, стр. 205.

УДК 541.64:547.39:541.12

#### КИНЕТИКА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛАМИДА И МЕТАКРИЛАТА НАТРИЯ

Т. Г. Басова, Е. Н. Зильберман, Г. Н. Шварева,  
Н. А. Чеснокова, А. И. Калинин

Среди продуктов сополимеризации метакриламида (МАА) и метакриловой кислоты наибольшее практическое значение имеют сополимеры, у которых тенденция к чередованию элементарных звеньев наиболее высокая [1]. Недавно было показано, что резкое увеличение степени чередования звеньев (уменьшение значения произведения  $r_1 r_2$ ) достигается при использовании для сополимеризации с МАА метакрилата натрия (МАН) вместо

метакриловой кислоты [2]. Поэтому представляло интерес изучить кинетику сополимеризации МАА и МАН.

В данной работе исследована кинетика начального периода радикальной сополимеризации в водных растворах МАА и МАН, взятых в различных соотношениях.

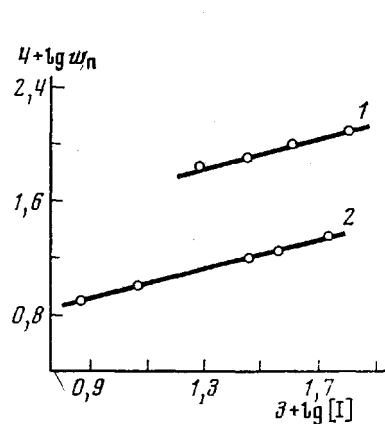


Рис. 1. Зависимость скорости гомополимеризации МАА (1) и МАН (2) от концентрации  $K_2S_2O_8$  при  $75^\circ$ ,  $[MAA] = 0,823$ ,  $[MAN] = 0,648$  моль/л

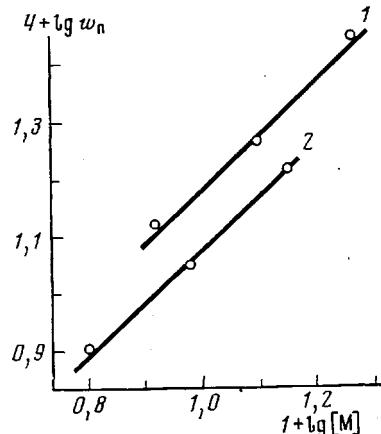


Рис. 2. Зависимость скорости гомополимеризации МАА (1) и МАН (2) от концентрации мономеров при  $75^\circ$ .  $[K_2S_2O_8] = 0,275$  моль/л

МАН, полученный нейтрализацией метакриловой кислоты гидроокисью натрия в среде ацетона, содержал 99% основного вещества. МАА имел т. пл.  $110^\circ$ .

Гомо- и сополимеризацию водных растворов МАА и МАН проводили в присутствии персульфата калия (0,3% от мономеров) при  $75 \pm 0,5^\circ$ . Кинетику изучали диплометрическим методом в отсутствие кислорода воздуха до 10%-ной конверсии мономеров.

Константа скорости разложения  $K_2S_2O_8$  была определена в исследуемой смеси полярографическим методом [3] при  $75^\circ$  и оказалась равной  $0,96 \cdot 10^{-4}$  сек $^{-1}$ .

Для описания экспериментальных данных мы воспользовались уравнением [4]

$$w_n = -\frac{(r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]^2)w_n^{0,5}}{(r_1^2\delta_1^2[M_1]^2 + 2\varphi r_1 r_2 \delta_1 \delta_2 [M_1][M_2] + r_2^2\delta_2^2[M_2]^2)^{0,5}}, \quad (1)$$

где

$$\delta_1 = \frac{(2k_{o(11)})^{0,5}}{k_{11}} = \frac{k_n^{0,5} [I]^{n_1} [M_1]^{m_1}}{w_{n1}}, \quad (2)$$

$$\delta_2 = \frac{(2k_{o(22)})^{0,5}}{k_{22}} = \frac{k_n^{0,5} [I]^{n_2} [M_2]^{m_2}}{w_{n2}}, \quad (3)$$

$$\varphi = \frac{k_{o(21)}}{2(k_{o(11)}k_{o(22)})^{0,5}} \quad (4)$$

В уравнениях (1) – (4)  $[M_1]$ ,  $[M_2]$  – концентрация МАА и МАН в исходной смеси, моль/л,  $[I]$  – концентрация инициатора, моль/л,  $w_n$ ,  $w_{n1}$ ,  $w_{n2}$ ,  $w_n$  – скорости сополимеризации, гомополимеризации мономеров и инициирования, моль/л·сек,  $k_{11}$ ,  $k_{22}$  – константы скоростей роста гомополимеризации, л/моль·сек,  $k_{o(11)}$ ,  $k_{o(22)}$ ,  $k_{o(21)}$  – константы скоростей обрыва, л/моль·сек,  $r_1$ ,  $r_2$  – константы сополимеризации мономеров,  $k_n$  – константа скорости распада инициатора, сек $^{-1}$ .

Для определения значений констант, входящих в уравнение (1), была изучена кинетика гомополимеризации обоих мономеров. На рис. 1 в логарифмических координатах представлена зависимость скорости полимеризации МАА и МАН от содержания инициатора при концентрации мономеров 7 вес. %. По тангенсу угла наклона прямых были определены порядки реакции по инициатору ( $n_1$ ,  $n_2$ ) для гомополимеризации МАА и МАН, которые оказались равными 0,48 и 0,50.

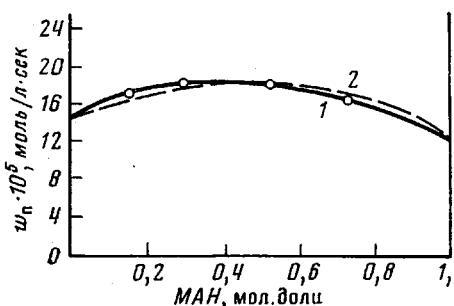


Рис. 3. Зависимость скорости сополимеризации МАА и МАН от состава мономерной смеси при 75°: 1 – экспериментальные данные, 2 – рассчитано по уравнению (1),  $\varphi = 1,55$

0,21 [2],  $\delta_1$ ,  $\delta_2$ ,  $w_n$  и  $w_m$ , рассчитали значения константы  $\varphi$  для различных составов мономерной смеси. Среднее значение  $\varphi$  равно 1,55. Кинетика сополимеризации МАА и МАН при 75° и разных составах исходных смесей приведена ниже.

МАА, моль/л	0,100	0,207	0,362	0,534	0,673
МАН, моль/л	0,570	1,484	0,362	0,228	0,168
$w_n \cdot 10^4$ , моль/л·сек	1,44	1,61	1,74	1,79	1,68
$\varphi$	1,8	1,8	1,8	1,3	1,1

Из приведенных выше данных и рис. 3 видно, что константа  $\varphi$  в условиях наших опытов почти не зависит от состава мономерной смеси, т. е. уравнение (1) удовлетворительно описывает экспериментальные данные. Вместе с тем известно, что вследствие влияния диффузионных факторов очень часто значения  $\varphi$  изменяются в широких пределах в зависимости от состава мономерной смеси [5]. Полученные же нами данные, вероятно, объясняются тем, что в изучаемой системе константы скоростей реакций обрыва (за счет взаимодействия одинаковых радикалов и перекрестного обрыва) близки между собой [6]. Определенное в данной работе малое абсолютное значение  $\varphi$  согласуется с этим предположением.

Обращает внимание, что в системе МАА – МАН в отличие от подавляющего большинства других систем, для которых изучена кинетика сополимеризации, кривая зависимости скорости реакции от соотношения между мономерами проходит не через минимум, а через слабо выраженный максимум (рис. 3). Очевидно, такая зависимость определяется тем, что значения констант возможных реакций обрыва близки к таким значениям, что перекрестный рост цепи более предпочтителен, чем рост за счет любой гомополимеризации ( $r_1 < 1$ ,  $r_2 < 1$ ).

Поступила в редакцию  
16 VI 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н. Зильберман, Т. Г. Басова, Д. Е. Злотник, Г. Н. Шварева, Изв. ВУЗов СССР, Химия и химич. технол., 18, 1827, 1975.
2. Т. Г. Басова, Е. Н. Зильберман, Г. Н. Шварева, В. Н. Черных, Высокомолек. соед., Б17, 379, 1975.

3. А. И. Калинин, Труды по химии и химич. технол., Горький, 1973, вып. 3 (34), стр. 114.
4. H. W. Melville, B. Noble, W. F. Watson, J. Polymer Sci., 2, 229, 1947.
5. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 41.
6. В. А. Кабанов, Д. А. Топчиеев, Полимеризация ионизирующихся мономеров, «Наука», 1975, стр. 29.

УДК 541.64:542.954

## ХАРАКТЕРИСТИКА ОЛИГОМЕРОВ С РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМИ КОНЦЕВЫМИ ГРУППАМИ

А. Н. Флерова, В. В. Евреинов, Е. А. Емелин,  
А. Л. Изюмников, В. С. Якубович

Олигомеры с реакционноспособными функциональными группами находят широкое применение при получении различных типов линейных, разветвленных и спиральных полимеров.

Ранее был описан [1] способ синтеза блок-сополимеров ароматических полиамидов и полигетероариленов, основанный на использовании неравновесной низкотемпературной поликонденсации в растворе олигомеров с различными концевыми функциональными группами. Для получения блок-сополимеров были использованы олигомеры с концевыми ангидридными, галогенангидридными и аминогруппами [1, 2], которые также были синтезированы неравновесной поликонденсацией в растворе соответствующих мономеров при избытке одного из них.

В настоящей работе сделана попытка оценить молекулярную массу и определить концевые группы олигомерных диаминов и дихлорангидридов, способных, как было показано ранее [1, 2], к дальнейшей поликонденсации с образованием высокомолекулярных полимеров.

Объектом исследования были олигомерные полиамиды, полученные поликонденсацией 4,4'-диаминодифенилсульфона с дихлорангидридом изофталевой кислоты в растворе в циклотетраметиленсульфоне в присутствии N,N-диметилацетамида в качестве акцептора HCl.

4,4'-Диаминодифенилсульфон (ДАДФС) перекристаллизовывали из этанола с активированным углем, т. пл. 176–178°. Дихлорангидрид изофталевой кислоты (ХИФК), т. пл. 44,5–45°. N,N-Диметилацетамид (ДМАА) дважды перегоняли над CaH<sub>2</sub> и хранили над CaH<sub>2</sub>; т. кип. 165–165,5°. ДМФ очищали, как ДМАА; т. кип. 154,5–155°. Циклотетраметиленсульфон (сульфолан) очищали, как ДМАА, т. кип. 141°/10 тор.

Синтез олигомеров. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, при 20° в атмосфере аргона к перемешиваемому раствору 1,0931 г (4,40 ммоля) ДАДФС в 20 мл сульфолана добавляли 0,9931 г (4,89 ммоля) ХИФК. Через 15 мин. добавляли 2 мл (22 ммоля) ДМАА. На следующий день продукты высаждали в воду, отмывали водой до отсутствия Cl<sup>-</sup> и сушили в вакууме при 100°/1 тор до постоянного веса. Выход количественный, т.д. 0,13 (в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Синтез других олигомеров проводили аналогично.

Определение концевых групп в олигомерах проводили путем потенциометрического титрования на приборе ЛПМ-60М с хлорсеребряным и стеклянным электродами [3].

Значения среднечисловой молекулярной массы олигомеров определяли методом парофазной осмометрии на приборе «Хитачи». Растворителем в этих измерениях служил ДМФ.

Для реакции неравновесной поликонденсации выражения, связывающие средние молекулярные массы полимеров с концентрацией функциональных групп в реакционной системе и их исходным соотношением, даны в работе Кейза [4].