

а также необратимость его относительно температуры позволяют предположить, что наблюдаемый процесс есть кристаллизация полимера в среде диоксана.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
3 V 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Успехи химии, 42, 1226, 1973.
2. Л. А. Беридзе, Диссертация, 1970.
3. С. В. Виноградова, Г. Л. Слонимский, С. Н. Салазкин, Л. А. Беридзе, А. И. Мжельский, А. А. Аскадский, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A11, 27, 1969.
4. Методы исследования полимеров, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 176.
5. Y. T. Yang, J. Polymer Sci., 26, 305, 1957.
6. W. Heller, H. L. Bhatnagar, M. Nakagaki, J. Chem. Phys., 36, 1163, 1962.
7. В. И. Кленин, Труды молодых ученых, Саратов, 1965, стр. 160.
8. В. И. Кленин, О. В. Кленина, J. Polymer Sci., C 16, 1011, 1967.
9. С. Ю. Щеголев, В. И. Кленин, Высокомолек. соед., A13, 2809, 1971.

УДК 541.64:547 (39+253.4)

### ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СОСТАВ СОПОЛИМЕРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ АКРИЛОНИТРИЛ — МЕТИЛАКРИЛАТ — БУТИЛЛИТИЙ

И. Л. Артамонова, В. В. Мазурек, Б. Л. Ерусалимский

Как мы сообщали ранее [1], сополимеризация акрилонитрила (АН) с метилакрилатом (МА) под действием бутиллития в толуоле характеризуется следующими особенностями: состав нефракционированных сополимеров зависит от температуры, сополимеризация протекает в стационарном режиме, о чем свидетельствует постоянство состава и молекулярных масс нефракционированных сополимеров во времени (при конверсии до 20%); полученные сополимеры являются композиционно неоднородными.

В ходе дальнейшего исследования нами были получены данные о зависимости состава сополимеров от состава исходной смеси мономеров в интервале температур  $-50^\circ$  —  $-70^\circ$ , что позволило установить вид уравнения состава сополимера и рассчитать константы сополимеризации. В литературе отсутствуют такие данные для этой пары мономеров.

Способы очистки мономеров и толуола, синтез бутиллития, методика проведения опытов по сополимеризации и анализ полученных сополимеров описаны в [4, 2].

При установлении уравнения состава сополимеров необходимо было считаться с их композиционной неоднородностью, которая могла быть обусловлена малой ролью реакции перекрестного роста. Такое условие способно привести к образованию блоков или даже гомополимеров. Этот случай описывает уравнение состава сополимера [3]

$$\frac{m_1}{m_2} = K \left( \frac{[M_1]}{[M_2]} \right)^n, \quad (1)$$

где  $n$  равно 2 или 3;  $m_1$  и  $m_2$  — содержание мономерных звеньев в сополимере,  $[M_1]$  и  $[M_2]$  — концентрации мономеров в исходной смеси.

Для проверки этого предположения мы построили зависимость  $\lg(m_1/m_2)$  от  $\lg([M_1]/[M_2])$  и нашли, что величина  $n$  равна 0,94; 1,03 и

1,27 для  $-70$ ,  $-60$  и  $-50^\circ$  соответственно (рис. 1), из чего следует, что реакцией перекрестного роста пренебречь нельзя [4]. Нечелочисленное значение  $n$  указывает на то, что уравнение состава сополимера является более сложным, чем уравнение (1). Оказалось, что оно отвечает в данном случае обычному уравнению, т. е.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}, \quad (2)$$

где  $r_1$  и  $r_2$  — константы сополимеризации.

Значения  $r_1$  и  $r_2$ , определенные методом Файнемана — Росса [5] ( $[M_1] + [M_2] = 1$  моль/л,  $[BuLi] = 0,01$  моль/л, растворитель — толуол  $M_1 = AH$ ), приведены ниже.

| $T, ^\circ C$ | $-50$           | $-60$           | $-70$           |
|---------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $r_1$         | $1,95 \pm 0,13$ | $1,98 \pm 0,21$ | $2,40 \pm 0,10$ |
| $r_2$         | $1,35 \pm 0,14$ | $0,65 \pm 0,13$ | $0,20 \pm 0,08$ |

На рис. 2 приведены кривые состава сополимеров, рассчитанные по этим значениям, там же приведены экспериментальные данные по составу

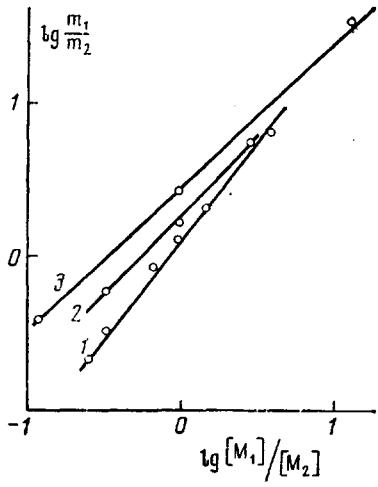


Рис. 1. Определение показателя степени  $n$  в уравнении (1) при  $-50$  (1),  $-60$  (2) и  $-70^\circ$  (3)

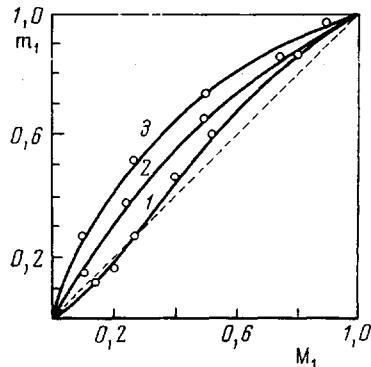


Рис. 2. Кривые состава сополимера, усредняющие экспериментальные данные по уравнению (2); точки — экспериментальные данные.  $T, ^\circ C$ :  $-50$  (1);  $-60$  (2);  $-70$  (3)

сополимеров. Из приведенных данных видно, что при снижении температуры от  $-50$  до  $-70^\circ$   $r_1$  несколько возрастает, а  $r_2$  резко падает.

Вид уравнения состава сополимера и зависимость констант сополимеризации от температуры находятся в соответствии с предполагаемым нами механизмом, согласно которому реакция роста идет через промежуточное образование комплекса между мономером и концом растущей цепи ( $M^*$ ) с последующим внедрением в цепь закомплексованного мономера



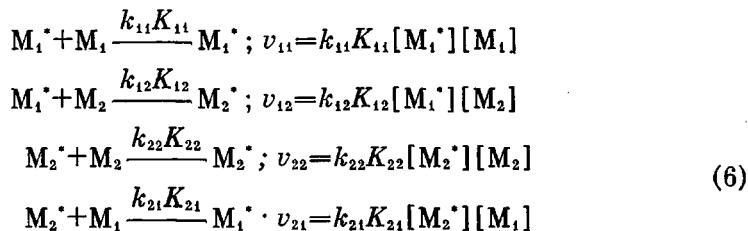
Далее предполагается, что равновесие устанавливается быстро и поддерживается в ходе реакции. Поэтому

$$[M^*M] = K[M^*][M] \quad (4)$$

Для скорости реакции роста получим

$$v = kK[M^*][M] \quad (5)$$

При сополимеризации имеют место четыре реакции роста



Условием стационарности процесса сополимеризации является равенство скоростей реакций перекрестного роста

$$k_{12}K_{12}[M_1^*][M_2] = k_{21}K_{21}[M_2^*][M_1] \quad (7)$$

При малых конверсиях, когда изменением исходных концентраций сополимеров можно пренебречь, соотношение звеньев  $m_1$  и  $m_2$  в сополимере равно отношению соответствующих скоростей реакций роста

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{v_{11} + v_{21}}{v_{22} + v_{12}} \quad (8)$$

Подставляя вместо  $v$  их значения из выражения (6) и исключая с помощью (7) величины  $M^*$ , приходим к уравнению

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{(k_{11}K_{11}/k_{12}K_{12}) \cdot [M_1] + [M_2]}{(k_{22}K_{22}/k_{21}K_{21}) \cdot [M_2] + [M_1]}, \quad (9)$$

которое идентично уравнению (2), поскольку

$$\begin{aligned} k_{11}K_{11}/k_{12}K_{12} &= r_1 \\ k_{22}K_{22}/k_{21}K_{21} &= r_2 \end{aligned} \quad (10)$$

Зависимость  $r$  от температуры может быть представлена в виде

$$\frac{d \ln r}{dT} = \frac{(E_{ii}^{\#} - E_{ij}^{\#}) + (\Delta H_{ii} - \Delta H_{ij})}{RT^2} \quad (11)$$

где  $E^{\#}$  – энергия активации, а  $\Delta H$  – энтальпия комплексообразования. Поскольку комплексообразование представляет собой экзотермический процесс, то величины  $E^{\#}$  и  $\Delta H$  противоположны по знаку. Снижение  $r_2$  и тенденция к повышению  $r_1$  при понижении температуры, по-видимому, является следствием различия в теплотах комплексообразования соответствующих мономеров с противоионом.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
31 V 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. I. Artamonova, S. Klenin, A. Troitskaya, B. Erussalimsky, Makromolek. Chem., 175, 2329, 1974.
2. И. Л. Артамонова, Б. Л. Ерусалимский, Карбоцепные полимеры, «Наука», 1977.
3. М. Шварц, Анионная полимеризация, «Мир», 1971, гл. 9.
4. K. F. O'Driscoll, J. Polymer Sci., 57, 721, 1962.
5. M. Fineman, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.