

ческих связей, возникающих в результате вторичных реакций. Это подтверждается данными по температурам стеклования T_c , определенным динамическим методом по максимуму тангенса потерь: полимеры А, Б и В имеют T_c 135, 106 и 167° соответственно. С целью доказательства наличия вторичных реакций в сетчатом полимере была взята композиция с большим избытком диэпоксида (эпокси: NH=3,67). После ступенчатого режима отверждения получили вязкую жидкую систему (отсутствие сетчатого полимера находится в соответствии со статистической природой реакции сеткообразования). По данным ИК-спектроскопии в реакцию вступило ~25% эпоксидных групп, что соответствует полному расходу аминогрупп. Затем полученную смесь нагревали при 200° в течение 6 час., что привело к образованию твердого полимера. Концентрация эпоксидных групп, по данным ИК-спектроскопии, при этом уменьшалась по сравнению с исходной на 60%. Следовательно, около 35% эпоксидных групп вступило в реакцию по схеме (1).

Из вышеизложенного следует, что при температурах выше 170° протекает реакция эпоксидных групп с OH-группами и образуются дополнительные химические связи в сетке.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
24 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Веденяпина, В. П. Кузнецова, В. В. Иванов, А. Н. Зеленевский, Г. В. Ракова, Л. А. Плохоцкая, А. Т. Пономаренко, Н. С. Ениколопян. Изв. АН СССР, серия химич., 1976, 1956.
2. L. Shechter, I. Wynstra, R. P. Kurkju, Ind. Engng Chem., 48, 94, 1956.
3. С. З. Роговина, М. А. Стаховская, М. А. Маркевич, А. Н. Зеленецкий, Д. Д. Новиков, Н. С. Ениколопян. Докл. АН СССР, 235, 140, 1977.
4. K. Dušek, M. Blena, S. Luhak, J. Polymer Sci., Polymer Chem., Ed., 15, 2393, 1977.

УДК 541.64 : 547.39

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА И АКРИЛОНИТРИЛА ПРИ ГЛУБОКИХ СТЕПЕНЯХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Абрамова Л. И., Зильберман Е. Н., Чугунова Л. С.

В последние годы доказано, что константы сополимеризации определяются не только природой мономеров, но в значительной степени зависят от условий проведения процесса, от природы растворителя, его способности образовывать автоассоциаты и ассоциаты с молекулами мономеров, pH среды, наличия в системе комплексообразователя и некоторых других факторов [1]. Поэтому можно было ожидать, что появление в реакционной смеси при проведении процесса до глубоких степеней превращения больших количеств полимера, приводящего к изменению характеристик среды, должно отразиться на относительных активностях мономеров; однако в литературе этому вопросу не удалено достаточного внимания. Особенности глубокой сополимеризации были изучены нами на примере сополимеризации акриламида и акрилонитрила в воде.

Известно [2], что в зависимости от состава мономерной смеси сополимеризация акриламида и акрилонитрила может протекать как в гомогенных, так и в гетерогенных условиях. Имеющиеся в литературе данные о константах сополимеризации акриламида и акрилонитрила, как правило, относятся ко всему интервалу соотношений мономеров, несмотря на то, что полимерная фаза может оказывать влияние на протекание сополимери-

зации и значения констант вследствие неодинаковой ее способности сорбировать на своей поверхности различные мономеры. Поэтому представляло интерес прежде всего выяснить, как влияет полимер на процесс сополимеризации. Были определены константы сополимеризации акриламида и акрилонитрила в гетерогенной сополимеризации, а также в условиях гомогенной сополимеризации в присутствии водорастворимого и нерастворимого в воде полимера.

При гомо- и гетерогенной сополимеризации брали мономерные смеси, содержащие соответственно 5–20 и 30–80 мол.% акрилонитрила. Сополимеризацию проводили в воде при 20° по методике [3]. Начальная концентрация мономеров в воде при определении констант сополимеризации составляла 8 вес.%, а при исследовании кинетики сополимеризации до высоких конверсий – 1,37 моль/л. Для инициирования использовали систему $K_2S_2O_8$ – $Na_2S_2O_4$. Содержание этих соединений составляло соответственно 0,01 и 0,004 мол.% от мономеров.

Сополимеризацию для определения констант сополимеризации проводили до степени превращения 4–10%, а состав сополимеров находили по убыли концентрации мономеров в смеси. Значения констант сополимеризации вычисляли по уравнению состава сополимера в линеаризованной форме, предложенной в работе [4], обрабатывая данные по методу наименьших квадратов.

В экспериментах использовали акриламид, многократно перекристаллизованный из бензола, т. пл. 85°, содержание основного вещества 99,5–100%. Акрилонитрил очищали ректификацией, т. кип. 78°. Персульфат калия ч. и гидросульфит натрия ч. дополнительно не очищали. Воду дважды перегоняли и охлаждали под азотом.

Содержание акриламида определяли бромид-броматным методом, концентрацию акрилонитрила контролировали путем отгона его из навески реакционной смеси в 0,25 M раствор Na_2SO_3 и последующим титрованием выделившейся щелочи 0,1 н. раствором HCl .

Водорастворимым полимером при определении констант гомогенной сополимеризации служил полиакриламид, $[\eta]$ которого в 10%-ном растворе $NaCl$ составляет 2,2 д.л./г при 20°. Водонерастворимый полимер был получен сополимеризацией акриламида и акрилонитрила в воде при мольном соотношении их в мономерной смеси 20 : 80 и имел $[\eta]$ в насыщенном растворе $KSCN$ 2,4 д.л./г при 20°. Содержание этих полимеров в реакционной смеси при определении констант составляло 1,92 вес.%.

Определение констант сополимеризации. На рис. 1 представлены экспериментальные данные по определению зависимости состава сополимеров от состава мономерной смеси в различных условиях, а в таблице – значения констант сополимеризации акриламида r_1 и акрилонитрила r_2 .

Значения констант сополимеризации акриламида с акрилонитрилом в воде при различных условиях проведения процесса

Условия проведения сополимеризации	r_1	r_2
Гомогенная [3]	$0,65 \pm 0,04$	$2,34 \pm 0,35$
Гетерогенная	$0,41 \pm 0,06$	$3,58 \pm 0,26$
Гомогенная в присутствии водорастворимого полимера	$0,027 \pm 0,003$	$1,45 \pm 0,41$
Гомогенная в присутствии водорастворимого полимера	$0,021 \pm 0,004$	$1,37 \pm 0,42$

Из сравнения значений r_1 и r_2 , полученных при проведении сополимеризации в гетерогенных условиях, с константами гомогенной сополимеризации видно, что в отсутствие полимера при гетерогенной сополимеризации относительная активность акрилонитрила больше, а относительная активность акриламида меньше, чем при гомогенной. Такое изменение констант может быть связано с тем, что акриламид обладает большим, чем акрилонитрил, сродством к воде (акриламид растворим в воде намного лучше акрилонитрила), и поэтому относительно затруднена его диффузия из раствора в твердую фазу, где происходит большая часть актов роста цепи, что приводит к уменьшению эффективных значений констант скорости k_{11} и k_{21} .

Другая картина наблюдается при гомогенной сополимеризации в присутствии добавок полимеров — растворимого и нерастворимого в воде. Как видно из таблицы, значения констант сополимеризации в обоих случаях резко снижаются, но для акриламида это снижение более значительно, чем для акрилонитрила. Влияние полимера на константы сополимеризации можно объяснить рядом причин. Это может быть следствием связывания молекул мономеров полимером, приводящего к понижению эффективных концентраций мономеров в растворе. Природа этого взаимодействия может носить как физический (например, сорбция мономеров твердым полимером), так и химический (например, посредством водородных связей) характер. Однако если этот фактор был бы единственным, то одна константа сополимеризации уменьшалась бы во столько раз, во сколько раз другая константа увеличилась, т. е. произведение констант осталось бы постоянным, что не наблюдается. Кроме того, нельзя не учесть возможности изменения под действием полимеров констант скорости отдельных реакций роста (k_{11} , k_{12} , k_{21} и k_{22}).

Известно [2, 5], что акриламид в определенных условиях способен образовывать автоассоциаты. По данным работы [2], не исключена возможность образования таких упорядоченных систем и в воде. Роль полимера в изменении констант может основываться на разрушении автоассоциатов и образовании других ассоциатов с его участием, при этом изменяется реакционная способность мономеров по отношению к каждому из радикалов. Изменение относительной активности может быть связано и с матричным эффектом, оказывающимся неодинаковым по отношению к каждой из реакций роста цепи. Имеются сведения [6] о наличии такого эффекта при гомополимеризации акрилонитрила в присутствии полиакрилонитрила вследствие диполь-дипольного взаимодействия нитрильных групп мономера и полимера. Кроме указанных факторов может играть определенную роль и характерный для гомополимеризации обоих мономеров гель-эффект [7, 8], по разному отражающийся на константах скорости протекающих в системе элементарных реакций роста.

Можно предположить, что изменение констант сополимеризации при появлении в системе сополимеров является результатом совместного действия ряда факторов, обусловливающих изменение эффективного соотношения сомономеров в зоне реакции и констант скорости элементарных реакций роста цепи.

Сополимеризация до глубоких степеней превращения. На основании приведенных данных можно было ожидать, что в ходе сополимеризации акриламида (M_1) и акрилонитрила (M_2) относительные активности будут непрерывно изменяться, и поэтому описание состава сополимера при глубоких степенях превращения с помощью известных интегральных уравнений, в которых учитываются только относительные активности, определенные при небольших степенях превращения, даст неудовлетворительные результаты.

На рис. 2 приведены кинетические кривые сополимеризации акриламида и акрилонитрила при различных соотношениях мономеров. Из графиков изменения концентрации каждого из мономеров во времени для ряда степеней превращения мы находили отношение концентрации акриламида и акрилонитрила в мономерной смеси ($M_1/M_2=F$). По тангенсам

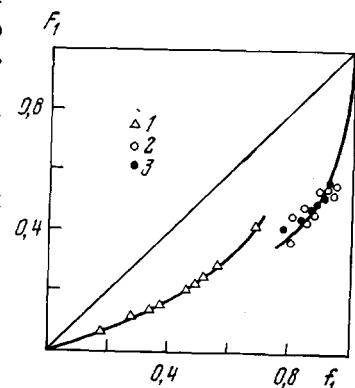


Рис. 1. Зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси в условиях гетерогенной (1) и гомогенной сополимеризации в присутствии водорастворимого (2) и водонерастворимого (3) полимеров

углов наклона касательных к этим кривым при тех же степенях превращения находили соответствующие отношения скоростей убыли концентраций акриламида и акрилонитрила в реакционной смеси, т. е. отношение количества молекул мономеров ($m_1/m_2=f$), вошедших в состав сополимера в данный момент времени. Далее, пользуясь линеаризованным уравнением состава сополимера [4], в системе координат $[F(f-1)]/f - F^2/f$ были нанесены точки, соответствующие различным степеням превращения. Как известно, в случае постоянства r_1 и r_2 точки укладываются

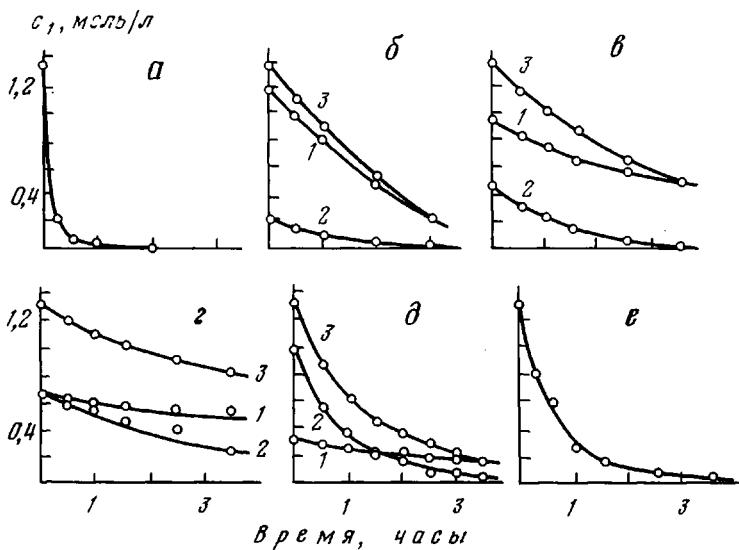


Рис. 2. Изменение концентрации акриламида (1), акрилонитрила (2) и суммарной концентрации мономеров (3) в ходе сополимеризации в воде:
а — 0, б — 15, в — 32, г — 50, д — 80, е — 100 мол.% акрилонитрила в смеси мономеров

на прямую. Однако при всех соотношениях между мономерами точки на графиках образовывали изогнутые линии (рис. 3). Следовательно, в ходе сополимеризации акриламида и акрилонитрила изменяются r_1 и r_2 .

Для определения того, в какой степени изменение констант r_1 и r_2 в ходе полимеризации влияет на состав сополимера и мономерной смеси, использовали уравнение Скейста [9] в форме, предложенной в работе [10]

$$1 - \frac{M}{M_c} = 1 - \left[\frac{f_1}{(f_1)_0} \right]^\alpha \cdot \left[\frac{f_2}{(f_2)_0} \right]^\beta \cdot \left[\frac{(f_1)_0 - \delta}{f_1 - \delta} \right]^\gamma,$$

$$\text{где } \alpha = \frac{r_2}{1-r_2}, \quad \beta = \frac{r_1}{1-r_1}, \quad \gamma = \frac{1-r_1 r_2}{(1-r_1)(1-r_2)}, \quad \delta = \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2}$$

(f_1 и f_2 — мольные доли акриламида и акрилонитрила в мономерной смеси).

Исходя из значений r_1 и r_2 , определенных для начального периода сополимеризации, были вычислены состав мономерной смеси, а также мгновенный и интегральный составы сополимера при различных степенях превращения и сопоставлены с экспериментальными данными. Результаты этого сопоставления для одного из соотношений акриламида и акрилонитрила в исходной мономерной смеси приведены на рис. 4.

Как и следовало ожидать, при любых соотношениях мономеров происходит отклонение реального состава мономерной смеси от предсказанного по уравнению Скейста. Величина отклонения растет с увеличением степени превращения. На рис. 4 видно, в частности, что мономерная смесь в ходе сополимеризации обогащается акриламидом в большей степени, чем это следует из расчета.

Поскольку в целом в рассматриваемой системе отклонения экспериментальных данных от вычисленных достаточно велики, использование уравнений интегрального состава, не учитывающих изменение констант сополимеризации при появлении в системе сополимера, неприемлемо.

Из кинетических кривых сополимеризации акриламида и акрилонитрила (рис. 2) видно, что скорость процесса до определенной степени превращения, зависящей от состава мономерной смеси, сохраняет практически постоянное значение, после чего начинается период замедления. Постоян-

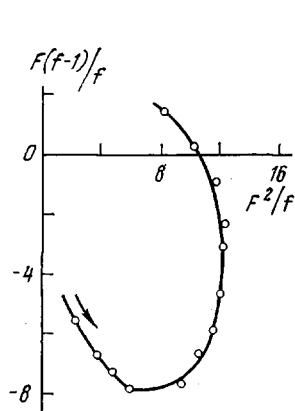


Рис. 3

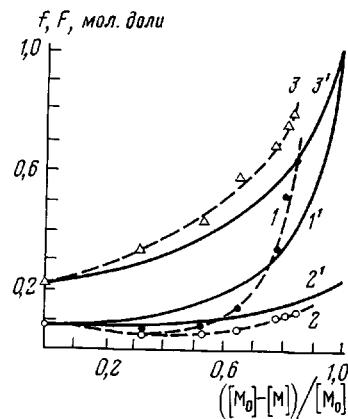


Рис. 4

Рис. 3. Графическое изображение уравнения состава сополимера [4] для системы акриламид - акрилонитрил: $(f_1)_0=0,236$ мол. долей

Рис. 4. Зависимость «мгновенного» (1, 1'), интегрального (2, 2') состава сополимера и состава мономерной смеси M_1 (3, 3') от степени превращения для системы акриламид - акрилонитрил при $(M_1)_0=0,236$ мол. долей. 1, 2, 3 - эксперимент; 1', 2', 3' - расчет

ную скорость сополимеризации можно объяснить не только взаимной компенсацией таких противоположно действующих на скорость факторов, как уменьшение концентрации мономеров в реакционной смеси и обеднение ее акрилонитрилом ($r_2 > r_1$), замедляющим сополимеризацию, или гель-эффектом [3], но и изменением констант сополимеризации по мере появления в системе полимера, способствующего обеднению раствора акрилонитрилом.

Таким образом, при гомогенной и гетерогенной сополимеризации акриламида и акрилонитрила в воде константы сополимеризации различны и меняют свои значения по мере появления в системе полимера, что приводит к отклонению составов мономерной смеси и сополимера, вычисленных по уравнениям, основанных на представлении о неизменности констант сополимеризации, от определенных экспериментально.

Дзержинский филиал
Горьковского политехнического
института им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
10 VIII 1978.

ЛИТЕРАТУРА

- Ю. Д. Семчиков, Докторская диссертация, Горьковский гос. ун-т, 1974.
- A. Chapiro, L. Perec-Spritzer, Europ. Polymer J., 11, 59, 1975.
- Е. Н. Зильберман, Л. И. Абрамова, В. И. Траченко, О. К. Тумаева. В сб. Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров, Изд-во Горьковского гос. ун-та, вып. 3, 1978, стр. 31.
- M. Finemann, S. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1949.
- В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., Б12, 767, 1970.

6. A. Chapiro, Z. Mankowska, *Europ. Polymer J.*, 14, 15, 1978.
 7. W. M. Thomas, *Fortsch. Hochpol. Forsch.*, 3, 401, 1961.
 8. E. H. Зильберман, Л. И. Абрамова, Т. А. Некрасова, Высокомолек. соед., A20, 2331, 1978.
 9. I. Skeist, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1781, 1946.
 10. V. E. Meyer, G. G. Lowry, *J. Polymer Sci.*, A3, 2843, 1965.

УДК 541.64:539.2

ТЕРМОТРОПНОЕ МЕЗОМОРФНОЕ СОСТОЯНИЕ ОРИЕНТАЦИОННО-ЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

*Поддубный В. И., Баранов В. Г., Френкель С. Я.,
Леоско Е. А.*

Как известно, при кристаллизации полиэтилена из расплава, подвергаемого достаточно интенсивному внешнему воздействию, возникают так называемые кристаллы с вытянутыми цепями. Обладая такой же кристаллической решеткой, как и у получающихся при кристаллизации в обычных условиях ламеллярных кристаллов, кристаллы с вытянутыми цепями отличаются от них термодинамическими и механическими свойствами [1].

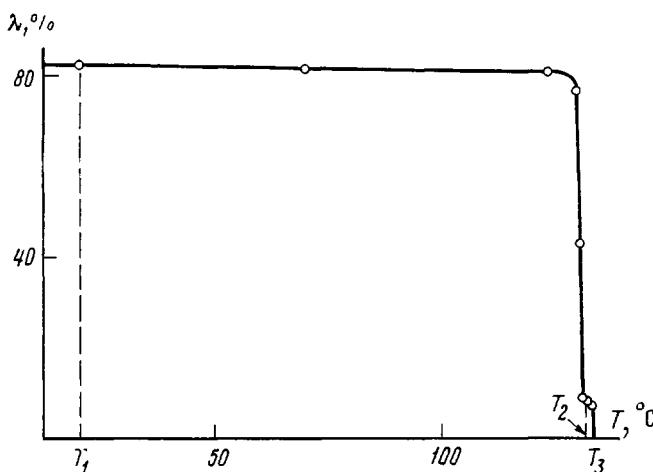


Рис. 1. Зависимость степени кристалличности от температуры для образцов полиэтилена, содержащих кристаллы с вытянутыми цепями

Методом рентгеновской дифракции нами было проведено экспериментальное исследование плавления в изометрических условиях образцов полиэтилена низкого давления, содержащих кристаллы с вытянутыми цепями. Были использованы образцы (а) полиэтилена низкого давления с $M_w = 90\,000$ и $M_w/M_n = 3$, закристаллизованные в виде пленки по методу ориентационной кристаллизации [2], и образцы (б), полученные при продавливании предварительно закристаллизованного полиэтилена с $M_w = 60\,000$, $M_w/M_n = 5$ через капилляр по методу, описанному в работе [3]. Присутствие в этих образцах кристаллов с вытянутыми цепями подтверждается более высокими значениями модуля упругости и прочности по сравнению с обычными образцами кристаллического полиэтилена. Следует отметить, однако, что кристаллы с вытянутыми цепями в таких образцах отличаются высокой дефектностью, малой протяженностью и несовершенством структуры.