

наблюдается плечо, обусловленное наличием системы сопряженных связей [5]. С увеличением содержания пропиоловой кислоты в исходной смеси интенсивность поглощения в спектрах сополимеров при  $1630 \text{ см}^{-1}$  возрастает.

Сополимеризация пропиоловой кислоты с фенилацетиленом и стиролом ингибируется ингибиторами радикальной полимеризации (радикал Бенфильда). Это свидетельствует о радикальном механизме полимеризации. Кислород незначительно ингибирует сополимеризацию пропиоловой кислоты со стиролом и не оказывает заметного влияния на сополимеризацию с фенилацетиленом. Такое отличие легко объяснимо тем, что кислород ускоряет радиационную полимеризацию фенилацетиленена [6]. Высокий порядок реакции сополимеризации по мощности дозы излучения объясняется прохождением характерной для ацетиленовых мономеров реакции обрыва цепи с «затуханием» [7]. Этим же объясняется значительное уменьшение ММ сополимера пропиоловой кислоты со стиролом при увеличении содержания ацетиленового мономера в исходной мономерной смеси.

Сектор нефтехимии Института  
физико-органической химии и углехимии  
АН УССР

Поступила в редакцию  
23 I 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. Вейганд, В кн. Методы эксперимента в органической химии, ч. 2, Изд-во иностр. лит., 1952, стр. 353.
2. Вейганд-Хильгетаг, В кн. Методы эксперимента в органической химии, «Химия», 1969, стр. 689.
3. В. С. Иванов, В кн. Радиационная полимеризация, «Химия», 1967, стр. 169.
4. Г. В. Хугарева, Б. А. Кренцель, М. В. Шишкина, Б. Э. Давыдов, Нефтехимия, 5, 90, 1965.
5. Г. В. Хугарева, М. М. Яндарова, М. В. Шишкина, Высокомолек. соед., Б12, 515, 1970.
6. И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Б. Г. Дзантиев, С. С. Кузьмина, Сб. Труды II Всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 455.
7. И. М. Баркалов, А. А. Берлин, В. И. Гольданский, Б. Г. Дзантиев, Высокомолек. соед., 2, 1103, 1960.

УДК 541.64:547.743

### СОПОЛИМЕРЫ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И АЛЛИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ

Коршак В. В., Штильман М. И., Залукаева Т. П.

Реакционноспособные полимеры привлекают в последнее время широкое внимание. В настоящей работе получен ряд сополимеров N-винилпирролидона и некоторых мономеров аллильного ряда, содержащих различные функциональные группы — изотиоцианатную, активированную хлорметильную, эпоксидную, ароматические: аминную и альдегидную, а также фенольную.

Большинство этих соединений ранее описано не было. Исключение составляет продукт сополимеризации N-винилпирролидона и аллилглицидилового эфира, свойства которого и способность к полимерообразованию в этой паре мономеров, однако, были исследованы недостаточно [1].

Реакцию проводили ампульным методом в среде диоксана в присутствии азодиизобутиронитрила в атмосфере аргона. Некоторые свойства полученных сополимеров различного состава приведены в табл. 1. Как видно, с увеличением содержания аллильного мономера  $M_2$  в сополимере

вязкость последнего падает, что, очевидно, определяется известной повышенной способностью аллильных соединений к реакции передачи цепи.

Полученные сополимеры растворялись в растворителях, относящихся ко всем трем группам по пределам значений параметров растворимости, указанных в табл. 1 [2]. Следует отметить, что хотя растворение из твер-

Таблица 1  
Некоторые свойства сополимеров N-винилпирролидона ( $M_1$ ) и аллильных мономеров ( $M_2$ )

$M_2$	Количество $M_2$ в сополимере, мол. %	Приведенная вязкость, $\text{dl/g}^*$	Т. размягч., $^\circ\text{C}$	Параметр растворимости, $(\text{кал}/\text{см}^3)^{1/2}^{**}$
(A)	3,6	0,176	42	9,25–10,62 (I)
	7,2	0,096	58	9,81–12,83 (II)
	8,5	0,070	61	10,40–23,50 (III)
(B)	6,5	0,260	45	8,85–10,62 (I)
	14,5	0,150	59	9,04–12,93 (II)
	27,1	0,040	71	10,40–23,50 (III)
(C)	4,8	0,180	65	8,80–10,62 (I)
	9,8	0,080	84	9,04–12,93 (II)
	16,1	0,052	105	10,40–23,50 (III)
(D)	7,3	0,382	76	8,80–10,62 (I)
	13,4	0,298	88	9,30–12,83 (II)
	25,7	0,256	95	10,40–23,50 (III)
(E)	4,9	0,196	62	8,80–10,62 (I)
	12,2	0,125	87	9,30–12,83 (II)
	9,6	0,087	102	10,40–23,50 (III)
(F)	6,0	0,178	61	8,80–10,62 (I)
	10,8	0,108	64	9,04–12,93 (II)
	17,1	0,080	83	10,40–23,50 (III)
(G)				

\* Диоксан, 0,5 г на 100 мл, 25°.

\*\* В растворителях с малой (I), средней (II) и сильной (III) способностью к образованию водородной связи [2].

дой фазы в растворителях первой группы начинается с параметров растворимости 8,80–9,25  $(\text{кал}/\text{см}^3)^{1/2}$  (*o*-ксилол – бензол), из раствора в диоксане полученные сополимеры не высаждались в весь ряд растворителей первой группы, в том числе в алифатические углеводороды.

Наиболее удобным осадителем для всех полимеров оказался растворитель второй группы – диэтиловый эфир (параметр растворимости 7,62).

Образующиеся при выливании в избыток диэтилового эфира растворов в диоксане, полученных в результате полимеризации, продукты представляют собой бесцветные порошки, за исключением сополимера с аллилизотиоцианатом, который имел желтоватый оттенок.

Их температура размягчения, определенная на консистометре для таблетированных образцов, в выбранном интервале степеней содержания мономера  $M_2$  заметно повышается с увеличением содержания последнего, что, вероятно, связано с повышением межмолекулярного взаимодействия при введении в полимерную цепь дополнительных полярных групп и ароматических ядер. По значению температуры размягчения (для образцов,

Таблица 2

Характеристика сополимеризационной способности  $M_2$  при их сополимеризации с  $M_1$

$M_2$	Относительные активности мономеров		$1/r_2$	$Q^*$	$e$	Переходные вероятности		Дисперсия композиционного распределения ** ( $D_\infty = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{D_n}{n}$ )	Параметр блочности ** $R$
	$r_1$	$r_2$				$P_{M_1 \rightarrow M_2}$	$P_{M_2 \rightarrow M_1}$		
A	0,60±0,18	0,044±0,011	22,72	0,0267	0,76	0,904	0,798	0,0434	36,63
Б	0,348±0,108	0,326±0,096	3,07	0,0619	0,335	0,919	0,434	0,104	57,63
В	1,54±0,27	0,375±0,025	2,67	0,695	-0,594	0,662	0,467	0,083	29,62
Г	5,36±0,98	0,823±0,112	1,22	0,0475	0,092	0,427	0,233	0,459	8,46
Д	1,17±0,31	0,205±0,092	4,88	0,1758	-0,05	0,774	0,948	0,0405	65,38
Е	0,025±0,012	0,0041±0,0020	250,1	0,085	0,80	0,994	0,984	0,0027	95,23

\* Для N-винилпирролидона выбраны значения  $Q$  и  $e$  соответственно 0,14 и -1,14 [5].

\*\* Найдены для следующих конкретных содержаний мономеров  $M_2$  в исходной смеси и в образующемся сополимере: А — 15,0 и 8,5; Б — 20,0 и 21,8; В — 25,0 и 18,5; Г — 20,0 и 15,7; Д — 20,0 и 19,2; Е — 20,0 и 17,3 мол. %.

содержащих 12–16 мол. % мономера  $M_2$ ) синтезированные сополимеры можно расположить в ряд  $B > G > D > A > E > B$  (табл. 1).

Для всех пар мономеров были определены параметры относительной активности  $r_1$ ,  $r_2$  по методам Файнемана — Ресса и Майо — Люиса с последующей обработкой результатов по методу наименьших квадратов. Для нахождения  $r_1$ ,  $r_2$  состав сополимеров, степень полимеризации при получении которых не превышала 8–12%, определяли методами элементного (для мономеров Б и Д) и функционального (для остальных мономеров) анализа. Значения  $r_1$  и  $r_2$ , а также активности радикалов данных аллильных мономеров ( $1/r_2$ ) приведены в табл. 2.

Как известно, большое влияние на свойства сополимеров оказывает их композиционная однородность, обусловленная изменением соотношения количества мономеров в реакционной смеси в силу их различной активности (конверсионная неоднородность), а также статистической природой самого процесса сополимеризации (мгновенная неоднородность) [3].

Дисперсия композиционного распределения полученных сополимеров была найдена через значения переходных вероятностей, которые, в свою очередь, зависят от значений относительных активностей мономеров  $r_2$  и  $r_1$ . Как было показано [3], вероятность нахождения любого звена справа или слева от звена другого мономера равна

$$P_{M_1 \rightarrow M_2} = \frac{1}{r_1 x + 1}; \quad P_{M_2 \rightarrow M_1} = \frac{1}{r_2 / x + 1}$$

где  $x$  — соотношение мономеров в исходной смеси ( $x = [M_1]/[M_2]$ ). Дис-

персия композиционного распределения была найдена по формуле

$$D_{\infty} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{D_n}{n} = \frac{(1-P_{M_1 \rightarrow M_1})P_{M_2 \rightarrow M_1}(1-P_{M_2 \rightarrow M_1}+P_{M_1 \rightarrow M_1})}{(1-P_{M_1 \rightarrow M_1}+P_{M_2 \rightarrow M_1})^3},$$

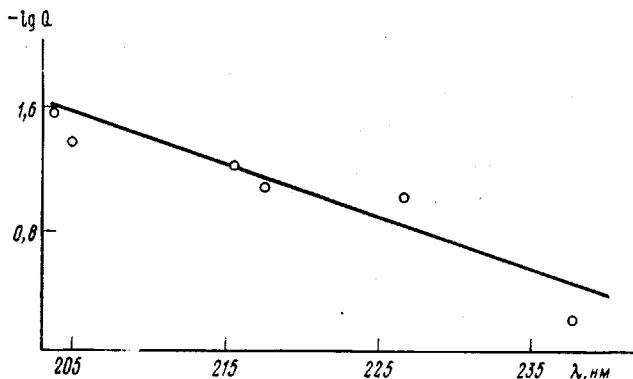
где  $P_{M_1 \rightarrow M_1} = 1 - P_{M_1 \rightarrow M_2}$ .

Другой важной характеристикой сополимера является блочность. По Харвуду [4] параметр блочности связан с вероятностью образования соответствующих диад и характеризует число последовательностей одинаковых звеньев на 100 звеньев цепи. Параметр блочности может быть выражен через относительные реакционные способности мономеров

200

$$R = \frac{2+r_1([M_1]/[M_2])+r_2([M_2]/[M_1])}{2+r_1([M_1]/[M_2])r_2([M_2]/[M_1])}$$

Значения дисперсий композиционного распределения и параметров блочности для сополимеров определенных составов приведены в табл. 2.



Зависимость  $-\lg Q$  от длины волны длинноволнового оптического перехода  $\lambda_{\pi \rightarrow \pi^*}$

По полученным значениям констант сополимеризации с применением полуколичественной схемы Алфрея — Прайса [5] были рассчитаны величины  $Q$  и  $e$ , которые для аллилглицидилового эфира вполне согласуются с данными, полученными при его сополимеризации с акриловой кислотой [6].

Известно [7], что в ряду винильных мономеров длина волны длинноволнового оптического перехода растет с возрастанием сопряжения с участием винильной группы, что выражается в корреляции величины  $\lg Q$  и  $\lambda_{\pi \rightarrow \pi^*}$ . В настоящей работе впервые найдена аналогичная зависимость в ряду аллильных мономеров. Положение максимума двойной связи аллильной группы было найдено по спектрам поглощения в УФ — области ( $10^{-4}$  моль/л мономера в этаноле) (рисунок).

Для оценки полидисперсности полученных сополимеров было проведено их фракционирование дробным осаждением диэтиловым эфиром из растворов в диоксане. Отделение полученных фракций проводили центрифугированием. Соответствующие построения показали моно-модальный характер распределения полученных сополимеров, что было подтверждено методом турбидиметрического титрования в той же системе растворитель — осадитель.

Московский химико-технологический  
институт имени Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
29 I 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Ибрагимов, Ф. П. Сидельковская, М. А. Аскarov, В. А. Пономаренко, Высокомолек. соед., Б9, 401, 1967.
2. Энциклопедия полимеров, т. 1. «Советская энциклопедия», 1972, стр. 1224.

3. Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, О. В. Ноа, Макромолекулярные реакции, «Химия», 1977, стр. 58.
4. H. J. Harwood, W. M. Ritchey, J. Polymer Sci., B2, 601, 1964.
5. T. Alfrey, J. J. Bohrer, H. F. Marke, Copolymerisation, N. Y., 1952, 8.
6. G. E. Ham, J. Macromol. Sci., A9, 635, 1975.
7. М. В. Базилевский, Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических макромолекул, «Мир», 1969.

УДК 541(64+15):547.39:539.3

## МОДИФИКАЦИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА РАДИАЦИОННОЙ ПРИВИВКОЙ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

*Поликарпоз А. П., Круль Л. П., Куриленко А. И.,  
Осипенко И. Ф.*

Полиакриловая кислота обладает катионообменными свойствами, однако из-за малой прочности, высокой хрупкости и гигроскопичности материалы из нее не находят широкого применения в качестве ионообменников. Путем привитой сополимеризации акриловой кислоты с прочной эластичной полимерной матрицей, например с пленкой ПЭ, могут быть получены ионообменные мембранны, сочетающие ценные качества ПЭ (прочность, эластичность) с ионообменными свойствами полиакриловой кислоты [1].

### Условия прививки \* и некоторые характеристики привитых пленок

Образец, №	Толщина пленки, мкм	Доза, Mrad	$\Delta P$ , %	Изменение линейных размеров пленок после прививки, $\Delta L / \Delta d$ , %	$\lambda^{**}$	$T_B$ , °C	Характеристика ориентации ***		
							ПЭ		$R_{720}$
							$\theta$ , °	$R_{720}$	
1	30	0,38	93	18·17·10	—	—	—	—	—
2	90	0,38	77	12·20·12	—	—	—	—	—
3	30	0,38	173	28·18·29	—	—	—	—	—
4	90	0,38	186	19·35·24	—	—	—	—	—
5	90	1,5	24,5	—	3,7	85	20(41)	2,99(1,74)	1,00(1,07)
6	90	1,5	25	—	3,0	110	20(40)	1,88(1,57)	0,62(0,80)
7	90	1,0	48	—	3,0	85	18(36)	—	—
8	30	1,5	133	—	2,0	100	27(31)	1,60(1,12)	0,59(0,78)

\* Концентрация акриловой кислоты в бензоле в процессе прививки для образцов 1, 2 — 10%, для образцов 3—8 — 30%.

\*\* — экструдированная пленка.

\*\*\* В скобках приведены значения величин для пленок, отожженных в изометрическом состоянии при 135° в течение 15 мин.; образец 5 вытянут до прививки; образцы 6—8 — после прививки; образец 8 перед вытяжкой выдержан в течение 15 мин. в воде при 95°.

Цель настоящей работы — изучение влияния процесса радиационной жидкокфазной привитой сополимеризации акриловой кислоты в пленках ПЭ на их механические свойства.

Опыты проводили с пленками ПЭ низкой плотности марки А (базовая марка 10812-020),  $M=20\ 000$ , толщина пленок  $30\pm 5$  и  $90\pm 5$  мкм. Использовали как промышленные экструдированные пленки, так и пленки, полученные при их ориентационной вытяжке. Ориентационную вытяжку пленок проводили при различных температурах вытяжки  $T_B$  методом локального нагревания образца [2]. Кратность вытяжки  $\lambda$  определяли как отношение длины пленки после вытяжки к исходной длине.