

сидных полимеров и сополимеров ненасыщенных полиэфиров, а также ряда других полимеров [1].

Следовательно, аномальную зависимость G' от v можно было ожидать и в нашем случае при температурах, расположенных ниже T_c . Из рис. 1 и 2 видно, что именно такая зависимость G' и C_v от степени спшивки наблюдается в нашем эксперименте. Действительно, если в области плато высокого эластичности G' исходного ПСФ ($v=12 \cdot 10^{-4}$ моль/см³) больше в 1,6 раза, чем у отожженного ПСФ ($v=7,6 \cdot 10^{-4}$ моль/см³), то ниже 155° G' исходного образца, имеющего более густую сетку зацеплений, несколько меньше, чем G' отожженного. Интересно, что точка инверсии, в которой меняется G' от v , находится вблизи T_c , как это имеет место для полимеров, имеющих поперечные химические связи.

Известно, что аномальная зависимость G' от v сопровождается падением общего уровня механических потерь в стеклообразном состоянии при уменьшении степени поперечного спшивания. Именно такая зависимость $\tan \delta$ от степени поперечного спшивания наблюдается и в нашем случае (в интервале температур -60 — +160°).

Московский областной педагогический
институт им. Н. К. Крупской

Поступила в редакцию
24 X 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.
2. И. И. Перепечко, О. В. Старцев, Акуст. ж., 20, 755, 1974.
3. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.

УДК 541.64:542.952

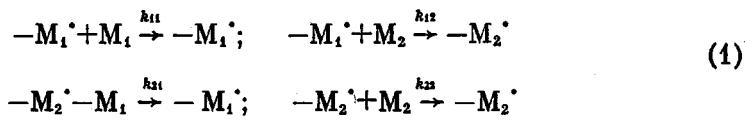
РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДВУХ МОНОМЕРОВ В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ

*Будорагин Л. В., Китина И. Г., Панченков Г. М.,
Баранов В. Я.*

В настоящее время сополимеризация двух мономеров в гетерогенной системе изучена недостаточно. В частности, не существует уравнения, позволяющего установить однозначное соответствие между составом мономерной смеси и составом образующегося сополимера. Для получения сополимеров заданного состава в гетерогенной системе обычно пользуются подбором состава мономерной смеси, что является трудоемкой операцией.

В настоящей работе нами сделана попытка описать гетерогенную сополимеризацию двух мономеров из раствора, использовав при этом уравнение Майо — Льюиса [1] для гомогенной сополимеризации.

Метод Майо — Льюиса предполагает, что сополимеризация включает четыре стадии роста:

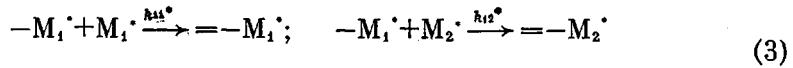


При гетерогенной сополимеризации, когда процесс идет в основном на поверхности раздела фаз необходимо принять во внимание адсорбцию мономеров на поверхности твердой подложки



где M_1^* , M_2^* – адсорбированные молекулы мономеров, k_1^a , k_1^d , k_2^a , k_2^d – константы адсорбции и десорбции мономеров.

Если предположить, что в случае гетерогенной сополимеризации процесс идет только в адсорбционном слое, то схема реакций будет аналогична схеме (1)



где k_{11}^* , k_{12}^* , k_{21}^* , k_{22}^* в общем случае отличаются от k_{11} , k_{12} , k_{21} , k_{22} системы (1).

Уравнение Майо – Льюиса для системы (3) можно записать в виде

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1^*]}{[M_2^*]} \frac{r_1^* [M_1^*] + [M_2^*]}{r_2^* [M_2^*] + [M_1^*]}, \quad (4)$$

где r_1^* , r_2^* – истинные константы сополимеризации на поверхности твердой подложки.

Расчет истинных констант сополимеризации r_1^* и r_2^* по уравнению (4) затруднителен, поскольку включает в себя определение концентрации мономеров на поверхности. Если скорость сополимеризации мала по сравнению со скоростью адсорбции мономеров, то в любой момент времени концентрация мономеров на поверхности определяется из уравнения (2), причем

$$M_1^* = \alpha M_1; \quad M_2^* = \beta M_2, \quad (5)$$

где $\alpha = k_1^a / k_1^d$ и $\beta = k_2^a / k_2^d$ – константы равновесия процессов адсорбции – десорбции мономеров.

Подставив (5) в (4) и проведя соответствующие преобразования, имеем

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1^* \frac{\alpha}{\beta} [M_1] + [M_2]}{r_2^* \frac{\beta}{\alpha} [M_2] + [M_1]} \quad (6)$$

Величины $r_1^* \frac{\alpha}{\beta} = r_1'$ и $r_2^* \frac{\beta}{\alpha} = r_2'$ назовем кажущимися константами сополимеризации.

Если предположить, что процесс адсорбции по сравнению с процессом сополимеризации мало меняет концентрацию мономеров в растворе, то, проинтегрировав уравнение (6), расчет параметров процесса можно вести методами, широко описанными в литературе [2–6].

Так как

$$r_1^* r_2^* = r_1' r_2', \quad (7)$$

произведение кажущихся констант сополимеризации в гетерогенной системе равно произведению истинных констант сополимеризации этих мономеров на поверхности подложки.

Если предположить, что истинные константы сополимеризации мономеров на поверхности твердой подложки мало отличаются от констант сополимеризации этих мономеров в гомогенной системе, то уравнение (7) приобретает вид

$$r_1' r_2' = r_1 r_2 \quad (8)$$

Мы считаем, что достаточной проверкой всех вышеизложенных предположений является выполнение равенства в уравнении (8).

В настоящей работе проведен расчет констант сополимеризации для системы N-винилпирролидон (ВП), эфиры C₇—C₁₁ метакриловой кислоты (МАК), полипропиленовый порошок, причем в процессе прививки полипропилен не набухает в смеси мономеров. В привитом сополимере определяли содержание азота по Кельдалю и эфирных групп. Расхождение между рассчитанным и наблюдаемым изменением массы сополимера, образующимся в результате прививки, не превышало 2%.

Исходные данные для расчета констант сополимеризации представлены в табл. 1.

Таблица 1

Прививка ВП и эфиров C₇—C₁₁ метакриловой кислоты на предварительно облученный полипропилен

Исходные концентрации мономеров, мол. доли		Содержание азота, %	Содержание эфирных групп, м ₂ КОН/g	Количество непреагировавших мономеров, мол. доли		Степень прививки Δp, %	
ВП	эфиры МАК			ВП	эфиры МАК	измеренная	вычисленная
0,2071	0,1969	1,225	43,24	0,1803	0,1745	40,0	39,9
0,1298	0,1234	0,963	33,35	0,1157	0,1113	28,2	28,5
0,0425	0,0404	0,481	18,17	0,0401	0,0381	13,4	13,3
0,1456	0,0692	0,780	18,40	0,1396	0,0655	16,6	16,5
0,1145	0,0548	0,722	16,56	0,1108	0,0522	15,1	15,1

Таблица 2

К расчету констант сополимеризации системы стирол — метакрилат и стирол — метилакрилат — тefлон

Концентрация мономеров		Соотношение d[M ₁]/d[M ₂]	
стирол (M ₁)	метилакрилат	вычисленное для гомогенной системы	наблюданное для гетерогенной системы
0,16	0,84	0,60	0,27
0,54	0,46	1,60	0,87

Предварительно средние значения кажущихся констант сополимеризации находили методом пересечения прямых.

Точный расчет констант сополимеризации выполнен на ЭВМ с помощью метода нелинейной аппроксимации [7, 8]. Расчет проводили по интегральному уравнению сополимеризации

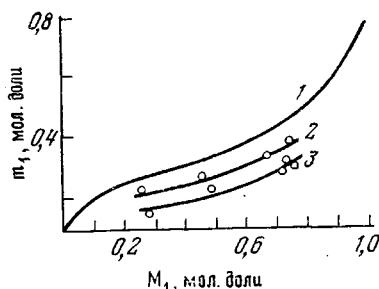
$$\lg \frac{[M_2]}{[M_2^0]} = \frac{r'_2}{1-r'_2} \lg \frac{[M_2^0][M_1]}{[M_1^0][M_2]} - \frac{1-r'_1 r'_2}{(1-r'_1)(1-r'_2)} \lg \frac{(r'_2-1) \frac{[M_1]}{[M_2]} - r'_2 + 1}{(r'_1-1) \frac{[M_1^0]}{[M_2^0]} - r'_2 + 1}.$$

Полученные значения кажущихся констант равны: $r'_1=0,3928 \pm 0,0077$; $r'_2=0,1969 \pm 0,0106$, а их произведение $r'_1 r'_2=0,0773$.

Если производить расчет по уравнению Алфрея — Прайса [4], то константы сополимеризации для гомогенной системы ВП ($e=-1,14$, $Q=-0,14$) — дециловый эфир метакриловой кислоты ($e=0,48$, $Q=1,37$) * равны: $r_1=0,016$; $r_2=4,40$, их произведение $r_1 r_2=0,072$, т. е. $r_1 r_2 \approx r'_1 r'_2$.

* Расчет проводили по данным для децилового эфира метакриловой кислоты, так как его эфирное число равно 234, что наиболее близко к эфирному числу используемой смеси эфиров C₇—C₁₁ 230.

Наши предположения подтверждаются результатами исследований сополимеризации метилакрилата и акрилонитрила со стиролом на тефлоне [9, 10]. В табл. 2 приведены данные, взятые из работы [9]. Вычисленные на основании данных табл. 2, константы равны: $r_1=0,71$; $r_2=0,17$; $r'_1=0,23$; $r'_2=0,55$, а их произведения: $r_1r_2=0,12$; $r_1r'_2=0,13$.



Зависимость мольной доли стирола M_1 в сополимере от мольной доли стирола в смеси мономеров; кривая теоретического состава (1), степень прививки 50% (2) и 5% (3)

тефлона образуется пленка, обогащенная акрилонитрилом. Затем поверхность становится менее реакционноспособной и, следовательно, уменьшается преимущественная адсорбция мономеров. Для степеней прививки 50% состав привитого сополимера приближается к теоретическому.

Рассчитанные для случая 5%-ной прививки кажущиеся константы равны: $r'_1=0,38$; $r'_2=0,036$. Константы сополимеризации r_1 и r_2 для стирола и акрилонитрила [6] равны соответственно: $r_1=0,04$; $r_2=0,37$, т. е. $r_1r_2 \approx r'_1r'_2$.

Таким образом, предложенное уравнение для кинетики сополимеризации двух мономеров в гетерогенной системе, в которой подложка не нахуает в смеси мономеров, позволяет установить соответствие между составом сополимера и составом мономерной смеси.

Московский институт нефтехимической
и газовой промышленности им. И. М. Губкина

Поступила в редакцию
1 XI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1954, 1944.
2. А. Е. Езриелев, Э. Л. Брохина, Е. С. Роксин, Высокомолек. соед., A11, 1670, 1969.
3. Г. М. Панченков, В. П. Лебедев, Химическая кинетика и катализ, «Химия», 1974.
4. Т. Алфрей, Дж. Борер, Т. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
5. M. Fainman, S. O. Ross, J. Polymer Sci., 5, 269, 1950.
6. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971, стр. 486.
7. P. W. Tidwell, G. A. Mortimer, J. Polymer Sci., A3, 369, 1965.
8. Д. Дж. Уайльд, Методы поиска экстремума, «Наука», 1967.
9. G. Odian, G. Asker, A. Rossi, J. Polymer Sci., 57, 661, 1962.
10. G. Odian, R. L. Kruse, J. H. T. Kho, J. Polymer. Sci., 9, A-1, 100, 1971.