

## ЛИТЕРАТУРА

1. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. 2-е изд. М.: Химия, 1967, с. 232.
2. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. 3-е изд. испр. и доп. М.: Химия, 1978, с. 544.
3. Переходы и релаксационные явления в полимерах/Под ред. Бойера Р. М.: Мир, 1968, с. 384.
4. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973, с. 296.
5. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979, с. 317.
6. Справочник резинщика. Материалы резинового производства. Коллектив авторов. М.: Химия, 1971, с. 606.
7. Дзюра Е. А., Яновский Ю. Г. Заводск. лаб., 1969, т. 35, № 12, с. 1485.
8. Зубов П. И., Журкина З. Н., Каргин В. А. Коллоидн. ж., 1954, т. 16, № 5, с. 345.
9. Штаркман Б. П., Яцынина Т. П., Балакирская В. Л. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 13, № 9, с. 660.
10. Малкин А. Я., Бережная Г. В., Виноградов Г. В. Механика полимеров, 1972, с. 896.

Воронежский технологический институт

Поступила в редакцию  
28.VII.1980

УДК 541.64:547.39

## ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ АКТИВНОСТИ И СТРУКТУРА ОСНОВНОЙ ЦЕПИ ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА С ОКСИЭТИЛЕНМЕТАКРИЛАТОМ

Артемьев В. Н., Кукаркина Н. В., Андреева И. В.,  
Котон М. М.

В последнее время установлено, что при получении сополимеров акрилонитрила (АН) и дальнейшей их термической обработке на свойствах акрилонитрильного волокна благоприятно оказывается наличие гидроксильной группы во втором сомономере [1].

Сополимеризация АН с гидроксилсодержащими мономерами посвящено небольшое количество работ [2-7]. Сополимеризация АН с оксиэтиленметакрилатом (ОЭМА) описана только в одном патенте [7].

В связи с этим было интересно исследовать некоторые теоретические аспекты сополимеризации АН со сравнительно легкодоступным ОЭМА.

АН сушили над гидридом кальция и перегоняли, т. кип. 77,5°,  $d_4^{20}$  0,811. Чистый ОЭМА был получен из Института макромолекулярной химии Чехословацкой Академии наук (Прага),  $d_4^{20}$  1,0733 (определенено нами). ДМФ сушили над гидридом кальция и перегоняли при 42,5°/1,07·10<sup>3</sup> Па.

Константы сополимеризации АН и ОЭМА определяли двумя методами: 1) из уравнения состава сополимера [8] при глубине конверсии до 8% (сополимеризацию проводили при 70±0,05° ампульным методом в растворе ДМФ (5 моль/л) в присутствии перекиси бензоила в качестве инициатора (0,5 мол.% по сумме мономеров) при мольном соотношении сомономеров АН:ОЭМА от 9:1 до 1:9); 2) интегральным методом Майо и Льюиса [9] при глубине конверсии 20–25% и при мольном соотношении сомономеров АН:ОЭМА 96:4 и 60:40. Остальные вышеуказанные условия сохранялись.

Полученные растворы сополимеров в ДМФ охлаждали и высаждали в воду, отфильтровывали и промывали водой. Сополимеры с небольшим содержанием ОЭМА дополнительно промывали этанолем и серным эфиром. Сополимеры с высоким содержанием ОЭМА, растворимые в этаноле, сразу же помещали в вакуумный шкаф. Вследствие того что сополимеры с содержанием ОЭМА больше 20% не удалось пересадить, все сополимеры сушили до постоянного веса и экстрагировали серным эфиром в аппарате Сокслетта. Состав сополимеров рассчитывали по данным элементного анализа на углерод [10].

Трудности при выделении и очистке полученных сополимеров, особенно при высоком процентном содержании второго сомономера (ОЭМА), привели при определении констант сополимеризации к повышению ошибки до 20–25% (таблица). Однако несмотря на большую погрешность при определении, сравнение экспериментальных и теоретических кривых состава значительного расхождения не показало (рис. 1).

Константы сополимеризации, определенные разными методами, мало различаются (таблица). Была исследована также зависимость приведенной вязкости сополимеров от их состава (рис. 2). Для сополимеров, полученных в растворе ДМФ, приведенная вязкость практически не зависит от их состава.

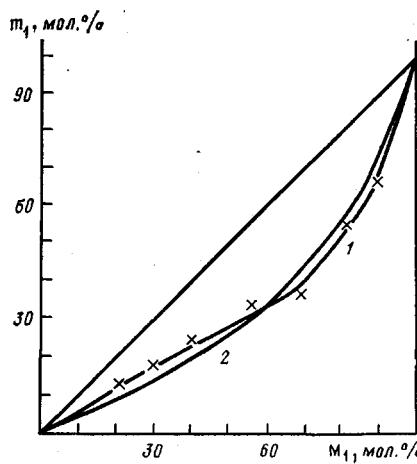


Рис. 1. Кривые состава сополимера АН ( $M_1$ ) и ОЭМА: 1 – сополимеризация в растворе ДМФ, 2 – теоретическая кривая

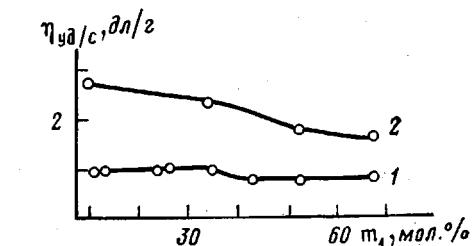


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости сополимеров в ДМФ, полученных в растворе ДМФ (1) и в блоке (2) от состава сополимера

Увеличение вязкости образцов сополимеров, полученных в массе, с увеличением количества второго сомономера является закономерным. Увеличение количества второго сомономера в исходной смеси приводит к образованию сополимерных цепей, кончающихся малоактивными радикалами ОЭМА; вероятность рекомбинации, по сравнению с другими реакциями сбыва и переноса цепи, возрастает. Последнее и приводит к увеличению ММ образцов полимеров, имеющих большое содержание звеньев ОЭМА, и, следовательно, к числовому увеличению значения их приведенной вязкости.

#### Константы сополимеризации и факторы активности мономеров

Метод, №	Мономер							
	АН			ОЭМА			ММА	
	r <sub>1</sub>	Q <sub>1</sub>	e <sub>1</sub>	r <sub>2</sub>	Q <sub>2</sub>	e <sub>2</sub>	Q <sub>3</sub>	e <sub>3</sub>
1	0,24±0,06	0,4	1,2	2,5±0,5	0,84	0,39	0,74	0,4
2	0,18±0,03	0,4	1,2	2,9±0,2	0,84	0,39	0,74	0,4

На основании констант сополимеризации были вычислены факторы активности ОЭМА (таблица) по приведенным ниже уравнениям [11]

$$e_2 = e_1 \pm (-\ln r_1/r_2)^{1/2}$$

$$Q_2 = Q_1/r_1 \exp \{-e_1(e_1 - e_2)\}$$

При вычислении фактора  $e_2$  выбираем отрицательный знак, исходя из того, что электронная плотность двойной связи ОЭМА должна быть больше, чем у АН ( $\mu_{C=N}=3,941$ ,  $\mu_{C=O}=2,841D$ ).

Сравнение факторов активности  $e$  для ОЭМА с его аналогом ММА [12, 13], производным которого ОЭМА является, дает возможность предположить, что гидроксил в эфирной группе ОЭМА не оказывает заметного влияния на реакционноспособность двойной связи С=С.

Значения величин  $e_1$  и  $e_2$  (таблица) и величина произведения констант сополимеризации  $r_1 r_2 = 0,55$  предполагают незначительность эффекта чередования в полученных сополимерах. Однако было бы интересно знать более определенно, как распределяются сомономерные последовательности по длинам отрезков. Расчеты, проведенные нами по известным формулам [8, 14], показывают, что средняя длина последовательностей звеньев АН увеличивается до 3 с увеличением содержания АН в сополимере от 0 до 70% и от 3 до 7 с увеличением содержания АН в сополимере от 70 до 85%. Аналогичная картина наблюдается и для второго сомономера. Как показывают расчеты, при составе сополимера 1:1 количество последовательностей обоих сомономеров различной длины примерно одинаково, а именно: количество изолированных единиц 55, количество диад 25, гомотриад 11, гомотетрад 4, гомопентад 2%. Количество гетеротриад типа ОЭМА – АН – ОЭМА и АН – ОЭМА – АН 31% и сумма гетеротриад типа (ОЭМА – ОЭМА – АН)+(АН – ОЭМА – ОЭМА) составляет 49%.

Для волокнообразования из полученных сополимеров наиболее интересен сополимер с содержанием второго сомономера не более 15%. При этом количество диад в таком сополимере для каждого из сомономеров ~13%, однако уже триад для АН ~11%, в то время как для ОЭМА лишь ~2%.

Авторы благодарят Я. Калала (Институт макромолекулярной химии, Прага) за предоставленный ОЭМА.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Конкин А. А. Углеродные и другие термостойкие материалы. М.: Химия, 1974.
2. Пат. 47-110547 (Япония). Волокна из сополимеров акрилонитрила для получения углеродных волокон/Сайто Кудзухиса, Когава Хароясу, Муронака Хирокадзу.— Опубл. в РЖХим, 1977, № 9Т 503П.
3. Фестер В. Химическая модификация полиакрилонитрильных волокон.— Химия и технология полимеров, 1965, № 8, с. 99.
4. Басок М. О., Езрилев А. И., Мазо Л. Д., Роскин Е. С. Эмульсионная полимеризация акрилонитрила в присутствии поливинилового спирта и его производных.— Химия и химич. технологии, 1977, т. 20, № 3, с. 423.
5. Ростовский Е. Н., Новичкова Л. М. Сополимеры акрилонитрила с непредельными метилоламидными соединениями.— Тезисы докл. VII научной конференции ИВС АН СССР. Л.: ИВС АН СССР, 1960, с. 21.
6. Камалов С., Гольцин Б. Э., Ростовский Е. Н., Френкель С. Я. Свойства волокон на основе сополимеров акрилонитрила.— Химич. волокна, 1967, № 2, с. 16.
7. Заявка 51134739 (Япония). Акриловое волокно с повышенной термостойкостью в мокром состоянии/Номура Нобору, Сакаи Хироси, Хигаси Тосиаки.— Опубл. в РЖХим, 1978, № 5Т 772П.
8. Alfrey T., Goldfinger G. The mechanism of copolymerization.— J. Chem. Phys., 1944, v. 12, № 1, p. 205.
9. Mayo F. R., Lewis F. M. Copolymerization. 1. A basis for comparing the behavior of monomers in copolymerization; the copolymerization of styrene and methyl methacrylate.— J. Amer. Chem. Soc., 1944, v. 66, № 9, p. 1594.
10. Микитаев А. К. Расчет состава двухкомпонентных систем мономеров, полимеров и сополимеров.— В кн.: Вопросы физикохимии полимеров. Нальчик: 1972, вып. 1, с. 116.
11. Young L. J. Copolymerization parameters.— J. Polymer Sci., 1961, v. 54, № 160, p. 411.
12. Lewis F. M., Mayo F. R., Hulse W. F. Copolymerization. 2. The copolymerization of acrylonitrile, methyl methacrylate, styrene and vinylidene chloride.— J. Amer. Chem. Soc., 1945, v. 67, № 10, p. 1701.
13. Price C. C. Some relative monomer reactivity factors.— J. Polymer Sci., 1948, v. 3, № 5, p. 772.
14. Harwood H. J., Ritchey V. M. The characterization of sequence distribution in copolymers.— J. Polymer Sci. B, 1973, v. 2, № 6, p. 601.