

## ЛИТЕРАТУРА

1. Flory P. T. Principles of Polymer Chemistry. N. Y.: Cornell Univ. Press. Ithaca, 1953.
2. Птицин О. Б., Эйзнер Ю. Е. Биофизика, 1965, т. 10, вып. 1, с. 3.
3. Эйзнер Ю. Е. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 2, с. 364.
4. Lifshitz I. M., Ж. эксперим. и теор. физ., 1968, т. 55, № 6, с. 2408; Lifshitz I. M., Grosberg A. J., Khokhlov A. R. Rev. Mod. Phys., 1978, v. 50, № 3, p. 683.
5. Nishio I., Shao-Tang-Sun, Swislow G., Tanaka T. Nature, 1979, v. 281, № 5728, p. 208.
6. Swislow G., Shao-Tang-Sun, Nishio I., Tanaka T. J. Chem. Phys., 1980, v. 73, № 12, p. 5971.
7. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973, с. 46, 51.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
27.V.1981

УДК 541.64:547 (+538.141)

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И АКРИЛОНИТРИЛА ДО ГЛУБОКИХ СТЕПЕНЕЙ ПРЕВРАЩЕНИЯ

*Наволокина Р. А., Зильберман Е. Н., Масленникова Т. И.*

Было показано [1–3], что в ходе сополимеризации не только в гетерофазной, но и гомофазной среде относительные активности мономеров часто не остаются постоянными, очевидно, вследствие изменения свойств среды и природы образующихся в системе ассоциатов. Непостоянство  $r_1$  и  $r_2$  не позволяет рассчитывать состав сополимеров при глубоких степенях превращения по значениям относительных активностей, определяемых при низких (обычно до 5%) конверсиях. Известные методы определения  $r_1$  и  $r_2$  по зависимости интегрального (при глубоких конверсиях) состава сополимера от состава мономерной смеси в случае непостоянства относительных активностей в процессе будут давать лишь усредненные значения

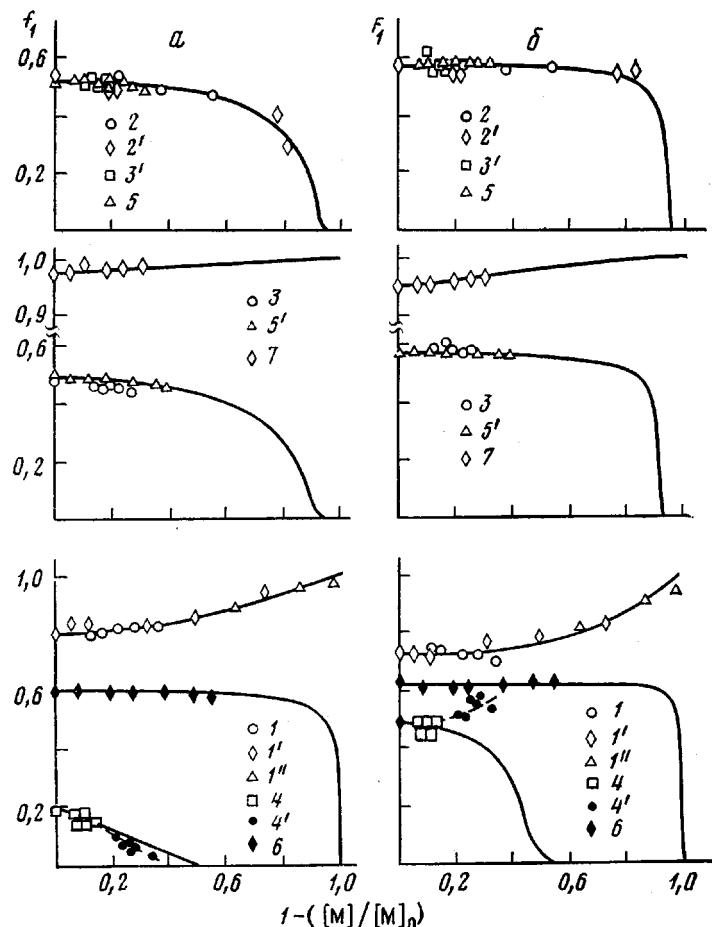
### Условия проведения эксперимента

Опыт, №	Растворитель	Концентрация мономеров, вес. %	Концентрация перекиси бензоила, вес. % от мономеров	Мольное соотношение стирол : АН	Максимальная конверсия, мол. %
1	—	100	1,0	79,9 : 20,1	36,3
1'	—	100	2,0	79,9 : 20,4	74,0
1''	—	100	2,0	80,4 : 19,6	99,3
2	—	100	2,0	52,4 : 47,6	54,3
2'	—	100	2,0	54,0 : 46,0	81,1
3	ДМСО	19,0	2,0	48,9 : 51,1	35,5
3'	»	20,4	4,0	52,0 : 48,0	18,5
4	»	20,9	2,0	18,4 : 81,6	10,4
4'	»	20,6	2,0	19,0 : 81,0	33,9
5	Толуол	20,2	2,0	52,4 : 47,6	32,3
5'	»	40,9	2,0	50,1 : 49,9	38,4
6*	»	22,4	1,0*	60,7 : 39,3	55,3
7*	»	30,1	0,9*	98,2 : 1,8	30,7

\* Экспериментальные данные работы [6], инициатор ДАК.

констант сополимеризации, зависящие от глубины превращения мономеров. Поэтому представляет интерес выяснить, каким образом отдельные функциональные группы влияют на рассматриваемое явление. Установление такой зависимости позволит, в частности, указать, в каких случаях корректно применение интегральных методов расчета сополимеризации.

В данной работе изучали влияние нитрильной группы в одном из мономеров на зависимость относительных активностей от глубины сополимери-



Зависимость содержания стирола (мол. доли) в мономерной смеси  $f_1$  (а) и «мгновенного» содержания его звеньев в сополимере  $F_1$  (б) от мольной степени превращения при сополимеризации стирола с АН. Точки соответствуют номерам опыта в таблице. Сплошные линии – вычислено по способу [7]

зации. В качестве мономера с нитрильной группой выбран акрилонитрил (АН), в качестве сомономера – малополярный стирол, являющийся весьма инертным в отношении образования автоассоциатов и ассоциатов с другими мономерами или растворителями. Поэтому можно было ожидать, что в системе стирол – АН закономерности, связанные с глубокой сополимеризацией, будут в первую очередь определяться вторым компонентом. По данным ряда авторов [4], константы сополимеризации стирола и АН, определенные при начальных конверсиях, равны соответственно  $r_1=0,40$  и  $r_2=0,04$  при  $60^\circ$ . Данных об изменении или постоянстве величин  $r_1$  и  $r_2$  при глубоких степенях превращения не имеется. В работе [5] указывается лишь на то, что в ходе сополимеризации стирола и АН (2,9 : 97,1) в среде ДМФ (глубина протекания реакции не указана) наблюдается увеличение содержания звеньев стирола в сополимере по сравнению с ожидаемым по расчету.

Нами осуществлялась гомофазная сополимеризация стирола и АН до глубоких степеней превращения в блоке, в полярном (ДМСО) и малополярном (толуоле) растворителях при различных соотношениях мономеров в исходной мономерной смеси (таблица).

Для экспериментов использовали осущенные и очищенные по общизвестным методикам АН, стирол, ДМСО и толуол с константами, приведен-

ными в литературе. Сополимеризацию проводили в присутствии перекиси бензоила в запаянных ампулах, предварительно охлажденных до  $-78^{\circ}$ , отвакуумированных и заполненных очищенным азотом, в водяной бане при  $60 \pm 0,5^{\circ}$ . Состав мономерной смеси и сополимера определяли по содержанию непрореагированного АН (сульфитный метод), по весу образовавшегося сополимера и по содержанию звеньев АН в нем (определение азота по Кильдалю). Дебаланс не превышал 2%, «Мгновенный» состав сополимера определяли методом касательных к кинетическим кривым [3].

Экспериментально найденные состав мономерной смеси и «мгновенный» состав сополимера стирол — АН в зависимости от глубины протекания реакции представлены на рисунке. Видно, что при избытке стирола и при соотношениях мономеров, близких к эквимольному, в изученном интервале конверсий как в случае блочной сополимеризации (опыты 1 и 2), так и при сополимеризации в растворителях (опыты 3, 5–7) независимо от вязкости реакционной среды и ее полярности экспериментальные данные практически совпадают с найденными расчетным путем по уравнению Скейста [7] с использованием значений констант сополимеризации, указанных выше. Изменение мольного соотношения стирол : АН до 20 : 80 и сополимеризация в блоке приводят к образованию гетерогенной системы и получению частично окрашенного сополимера (очевидно, за счет образования сопряженных групп  $\text{—C}=\text{N—}$ ), поэтому в данном случае изменение  $f_1$  и  $F_1$  в реакции не оценивали. Нами не изучалась также сополимеризация при избытке АН в среде толуола, так как, согласно работе [8], при этом образуются две фазы, следствием чего является избирательная сорбция АН на поверхности полимера. Гомофазная сополимеризация при указанном соотношении мономеров происходит в среде полярного ДМСО (опыт 4). Из рисунка видно, что с увеличением конверсии наблюдается тенденция к отклонению экспериментально найденного состава сополимера от рассчитанного: содержание стирола в мономерной смеси уменьшается по сравнению с ожидаемым, исходя из предположения о неизменности  $r_1$  и  $r_2$  в ходе реакции, т. е. в изученном интервале конверсий «мгновенный» состав сополимера более однородный, чем предсказывается расчетом. В координатах линеаризованного уравнения состава экспериментальные данные не укладываются на прямую линию, что, как и в случае системы акриламид — АН [2], свидетельствует о непостоянстве реакционных способностей мономеров в ходе реакции. Увеличение содержания звеньев стирола в сополимере по сравнению с рассчитанным может быть связано с тем, что с ростом содержания АН в исходной мономерной смеси увеличивается длина блоков ПАН в сополимере. (Если при мольном соотношении мономеров 50 : 50 вычисленные на основании данных о константах сополимеризации в системе стирол — АН (см. выше) значения вероятности образования диадных и триадных последовательностей нитрильных звеньев составляют 0,016 и  $0,6 \cdot 10^{-3}$ , параметр блочности [9] 82,0, то при соотношении 20 : 80 эти же показатели повышаются соответственно до 0,071,  $9,8 \cdot 10^{-3}$  и 88,5.) По мере увеличения содержания в реакционной смеси звеньев АН, входящих в состав более длинных блоков, образуется все больше «парных дипольных связей» [10, 11] между звеньями АН и молекулами мономера за счет уменьшения доли аналогичных связей, образованных только молекулами АН. Удерживание мономера звеньями макромолекул может привести к ограничению его вовлеченности в реакцию роста цепи и к уменьшению эффективных констант скоростей реакций АН с растущими радикалами ( $k_2^2$  и  $k_{12}$ ), т. е. к уменьшению константы  $r_2$  и к увеличению константы  $r_1$ , которые представляют собой соответственно соотношения  $k_{22}/k_{21}$  и  $k_{11}/k_{12}$ . В случае же изолированных акрилонитрильных звеньев, т. е. с обеих сторон граничащих со звеньями стирола, подобное взаимодействие в значительной степени подавляется вследствие затруднений стерического характера.

Таким образом, на примере сополимеризации спирола и АН показано, что при гомофазной сополимеризации мономера, не содержащего функциональных групп, активно участвующих в образовании ассоциатов с нитрилсодержащим мономером, константы сополимеризации в ходе процесса не меняются, если содержание первого из них в исходной смеси мономеров больше или равно содержанию второго; при избытке же мономера, в состав которого входит нитрильная группа, в полярной среде активность этого мономера в ходе сополимеризации уменьшается.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kurenkov V. F., Myagchenkov V. A. *Europ. Polymer J.*, 1980, v. 16, p. 1229.
2. Абрамова Л. И., Зильберман Е. Н., Чугунова Л. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 11, с. 813.
3. Зильберман Е. Н., Наволокина Р. А., Куварзина О. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2006.
4. Сополимеризация / Сост. Хэм Д. Под ред. Кабанова В. А. М.: Химия, 1971, с. 495.
5. Pichot C., Zagariaris E., Guyot A. *J. Polymer Sci. Polymer Symp.*, 1975, № 52, p. 55.
6. Guyot A., Guillot J. J. *Macromolec. Sci. A*, 1967, v. 1, № 5, p. 793.
7. Оудиан Дж. Основы химии полимеров / Под ред. Коршака В. В. М.: Мир, 1974, с. 345.
8. Pichot C., Guyot A. *J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, 1979, v. 17, № 8, p. 2269.
9. Harwood H. J., Ritchey W. M. *J. Polymer Sci. B*, 1964, v. 2, № 6, p. 601.
10. Жукова Е. Л. Оптика и спектроскопия, 1958, т. 4, № 6, с. 750.
11. Saum A. M. *J. Polymer Sci.*, 1960, v. 42, № 139, p. 57.

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

Поступила в редакцию  
27.V.1981

УДК 541.64:543.422.23

#### ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ МЕТОДОМ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ ВО ВЗАЙМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТКАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА И ПОЛИУРЕТАНОВОГО ИОНОМЕРА

Липатов Ю. С., Храмова Т. С., Сергеева Л. М., Горичко Э. Я.

Получение композиционных материалов на основе взаимопроникающих полимерных сеток (**ВПС**) — перспективный способ варьирования их физико-механических характеристик в широких пределах, так как позволяет использовать одновременно несколько трехмерных полимеров с различными свойствами [1]. Новым типом ВПС являются системы, один из компонентов которых — иономер. Ионогенные группы вводят для получения ионообменных смол, адгезивов, клеев с улучшенными показателями, для увеличения оптической прозрачности полимерных материалов [2, 3]. Ионогенные ВПС являются перспективными для получения связующих, способных обеспечить хорошую адгезию к различным армирующим элементам (стеклянным, синтетическим, и другим волокнам) вследствие сильных ионных взаимодействий с твердыми поверхностями, и, возможно, из-за образования комплексных соединений в результате реакции ионогенных групп полимера с функциональными группами поверхности. Исследование свойств ВПС такого рода, изучение характера их взаимодействия с армирующими элементами практически еще не начаты.

Данное сообщение посвящено результатам исследования молекулярных движений в ВПС на основе полиуретана и полиуретанового иономера.