

11. Сидорович А. В., Баклагина Ю. Г., Милевская И. С., Зубков В. А., Котон М. М.  
Докл. АН СССР, 1976, т. 231, № 6, с. 1354.  
12. Сочава И. В., Белопольская Т. В. Докл. АН СССР, 1976, т. 230, № 1, с. 220.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
15.VI.1982

## MICROCALORIMETER DSM-2M FOR THE STUDY OF POLYMERS

**Kotel'nikov G. V., Sidorovich A. V.**

### Summary

The differential scanning microcalorimeter DSM-2M is described as well as its advantages comparing with analogs. The results illustrating application of DSM-2M to the study of calorimetric spectra of polymers and obtained more precise values of heat capacity of polyimides in the wide temperature range (-100-500°) are presented permitting to found the effect of structure stabilization in polyimides.

УДК 541.64:542.3

## ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1,1,5-ТРИГИДРОФТОРАМИЛАКРИЛАТА И МЕТАКАРИЛОНИТРИЛА В РАСТВОРЕ

**Баёрс Г. И., Гедрайтис Р. Г., Кацкин А. В.,  
Салучка С. Ф.**

Установлено, что для строгого определения факторов контракции ( $K_{11}$ ,  $K_{22}$ ,  $K_{12}$  и  $K_{12}'$ ) при дилатометрическом изучении кинетики радикальной сополимеризации необходимо учитывать аддитивность объемов и плотностей полимера в мономере или растворителе. Проведен сравнительный анализ уравнений, предложенных в работах Виттера и Бевингтона, и их пригодность для расчета факторов контракции при сополимеризации на примере, когда относительные активности и факторы контракции сомономеров сильно различаются.

При использовании дилатометрического метода изучения кинетики сополимеризации для интерпретации дилатометрических данных используют соотношение [1-3]

$$q = \frac{\Delta V \cdot 100}{K_{12} V}, \quad (1)$$

где  $q$  – конверсия мономеров, %;  $\Delta V$  – изменение объема системы при температуре реакции, см<sup>3</sup>;  $V$  – первоначальный объем мономеров при температуре реакции, см<sup>3</sup>;  $K_{12}$  – общий фактор контракции при сополимеризации.

Однако следует отметить, что при сополимеризации каждому составу мономерной смеси соответствует другое числовое значение фактора контракции  $K_{12}$ . Бевингтон с сотр. [4] для этого использовали соотношение

$$K_{12} = K_{11}m_1 + K_{22}m_2, \quad (2)$$

которое является линейной интерполяцией между факторами контракции гомополимеризации  $K_{11}$  и  $K_{22}$  и мольными фракциями  $m_1$  и  $m_2$  соответствующих мономерных звеньев в сополимере. Позже полученные экспериментальные данные [5-7] показали несоответствия уравнения (2) многим реальным условиям. Тогда Виттер [5] предложил уравнение с учетом состава мономерной смеси и вероятностей композиционного распределения в сополимере

$$K_{12} = K_{11}B_{11} + K_{22}B_{22} + K_{12}'B_{12}, \quad (3)$$

где  $B_{ij}$  – коэффициенты вероятностей, с которыми появляются в сополимере связи  $M_i-M_j$ . Они подсчитываются из относительной активности сомономеров  $r_1$ ,  $r_2$  и состава мономерной смеси ( $x = [M_1]/[M_2]$ )

$$B_{11} = \frac{r_1x}{2+r_1x+r_2/x}; \quad B_{22} = \frac{r_2/x}{2+r_1x+r_2/x}; \quad B_{12} = \frac{2}{2+r_1x+r_2/x}, \quad (4)$$

где  $K_{12}'$  – фактор контракции чередующейся ступени роста цепи

$$K_{12}' = \frac{K_{12} - (K_{11}B_{11} + K_{22}B_{22})}{B_{12}} \quad (5)$$

Все величины в уравнении (3), за исключением  $K_{12}'$ , получить нетрудно. Если принять постоянство  $K_{12}'$ , то в этом случае возможно предсказать поведение любого состава смеси мономеров после измерения контракции при сополимеризации одного состава и последующего расчета  $K_{12}$  по уравнениям (1) и (3).

Применимость уравнения (3) в имеющейся литературе [5-7] показана только для случаев сополимеризации, когда относительные активности и факторы контракции сомономеров различаются незначительно. Представляет интерес установление пригодности приведенных выше уравнений для систем сополимеризации, когда  $r_1$  и  $r_2$  и  $K_{11}$  и  $K_{22}$  довольно сильно различаются.

С этой целью дилатометрически исследовали кинетику сополимеризации на примере 1,1,5-тригидроперфторамилакрилата ( $M_1$ ) и метакрилонитрила ( $M_2$ ) в среде ДМСО ( $r_1=0,14\pm 0,07$ ,  $r_2=1,03\pm 0,08$ ).

Используемый метакрилонитрил (МАН) очищали следующим способом: 500 см<sup>3</sup> МАН и 1000 см<sup>3</sup> 10%-ного раствора NaOH с содержанием 120 г NH<sub>2</sub>OH·HCl кипятили 6 ч в колбе с обратным холодильником. Смесь переливали в делительную воронку и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Мономер отделяли, сушили CaCl<sub>2</sub> и перегоняли на ректификационной колонке, отбирая фракцию т. кип. 363–364 К,  $\rho_D^{20}$  1,3975,  $\rho_4^{20}$  805,1 кг/м<sup>3</sup>. 1,1,5-Тригидроперфторамилакрилат (ФАА) 2 раза перегоняли в вакууме, отбирая фракцию т. кип. 342–343 К/2,8 кПа,  $\rho_D^{20}$  1,3431,  $\rho_4^{20}$  1481,2 кг/м<sup>3</sup>. ДАК дважды перекристаллизовали из этилового спирта, т. пл. 374–375 К. ДМСО сушили CaCl<sub>2</sub> и перегоняли в вакууме, собирая фракцию т. кип. 323–326 К/0,4 кПа,  $\rho_D^{20}$  1,4783,  $\rho_4^{20}$  1101,4 кг/м<sup>3</sup>.

Синтез гомо- и сополимеров ФАА и МАН в растворе ДМСО проводили при исходной концентрации мономеров 3 кмоль/м<sup>3</sup> в присутствии  $1,5 \cdot 10^{-2}$  кмоль/м<sup>3</sup> ДАК при  $343\pm 0,05$  К. Количество и объем мономеров определяли по данным взвешивания дилатометра до и после его заполнения реакционной смесью известного состава. Кислород из смеси удаляли 5-кратным замораживанием и вакуумированием с последующим заполнением дилатометра Не или Ar. Полимеризацию проводили до конверсии не более 5–7 мол.%. Изменения положения мениска в капилляре дилатометра при полимеризации измеряли катетометром КМ-8 с точностью  $\pm 1,0 \cdot 10^{-2}$  мм. Состав сополимеров определяли по содержанию азота методом К'ельдаля. Эффективные константы сополимеризации рассчитывали аналитическим методом Езрилева, Брохиной и Роскина.

Факторы контракции гомополимеризации ФАА и МАН рассчитывали из данных измерения плотностей растворов поли-ФАА и поли-МАН в ДМСО и из дилатометрических

Таблица 1

Плотности поли-ФАА и поли-МАН в ДМСО с учетом аддитивности объемов  $\rho_p^v$  и аддитивности плотностей  $\rho_p^d$  при 343 К

W <sub>p</sub> , вес. доли	поли-ФАА			поли-МАН		
	$\rho_{ps}$	$\rho_p^v$	$\rho_p^d$	$\rho_{ps}$	$\rho_p^v$	$\rho_p^d$
0,10	1,086	1,481	1,379	1,046	0,972	0,965
0,15	1,102	1,470	1,389	1,048	1,007	1,005
0,20	1,119	1,479	1,355	1,052	1,012	1,010
0,25	1,137	1,482	1,395	1,055	1,014	1,012
0,30	1,155	1,481	1,397	1,057	1,015	1,014
0,40	1,194	1,479	1,391	1,058	1,016	1,015

Примечание. Среднее значение  $\rho_p^v$  и  $\rho_p^d$  для поли-ФАА равно 1,479 и 1,384, для поли-МАН – 1,005 и 1,010; фактор  $K_{ij}$  равен 0,048 и –0,023, 0,254 и 0,252 соответственно.

метрических данных. В работе [8] авторы рассматривают ряд условий, влияющих на фактор контракции. Один из них – допущение, что растворы полимера в мономере или растворителе идеальны. Также считается, что объемы и плотности полимера или мономера в растворителе аддитивны; тогда удельный объем полимера в мономере или растворителе  $V_{уд}$

$$V_{уд} = \frac{w_p \cdot V_p}{w_m + w_p} + \frac{w_m V_m}{w_m + w_p}, \quad (6)$$

или в случае учета аддитивности удельных масс компонентов плотность раствора полимера  $\rho_{ps}$

$$\rho_{ps} = \frac{w_p}{(w_m + w_p) \rho_p} + \frac{w_m}{(w_m + w_p) \rho_m}, \quad (7)$$

где  $w$  – весовая доля компонента;  $V$  – удельный объем, подстрочные индексы означают:  $ps$  – раствор полимера в мономере или растворителе,  $p$  – полимер,  $m$  – мономер,  $\rho$  – плотность.

Для гипотетической системы с  $\rho_p=1060$  и  $\rho_m=907$  кг/м<sup>3</sup>, например стирола, в работе [8] было показано, что при пересчете на конверсию уравнения (6) и (7) дают расхождение до 10%.

При допущении аддитивности плотностей результаты в случае полимеризации МАН, как нами было установлено, несколько отклоняются от дилатометрических данных, а в случае ФАА получены даже отрицательные значения фактора контракции (табл. 1). Это свидетельствует о том, что в случае гомополимеризации ФАА в ДМСО аддитивными являются не плотности, а объемы компонентов.

Средние значения факторов контракции, полученные из дилатометрических данных по уравнению (1), в этом случае составляют для ФАА —  $K_{11}=0,0443$ , для МАН  $K_{22}=0,2606$ .

При дальнейших расчетах пользовались факторами контракции, подсчитанными из данных дилатометрического измерения, так как при гомополимеризации ФАА и МАН зависимость контракции от конверсии линейна (рис. 1).

Для определения фактора контракции чередующейся ступени сополимеризации  $K_{12}'$  нужны величины  $B_{11}$ ,  $B_{22}$ ,  $B_{12}$  и  $K_{12}$ . Общий фактор контракции  $K_{12}$  рассчиты-

Рис. 1. Зависимость контракции от конверсии при гомополимеризации ФАА (1) и МАН (2) в среде ДМСО при 343 К

Рис. 2. Зависимость коэффициентов вероятности  $B_{ij}$  от состава исходной смеси мономеров при сополимеризации ФАА и МАН в среде ДМСО: 1 —  $B_{12}$ , 2 —  $B_{22}$ , 3 —  $B_{11}$

Рис. 3. Зависимость общего фактора контракции  $K_{12}$  от состава смеси мономеров при сополимеризации ФАА и МАН (расчитано по уравнениям (2) (1) и (3) (2))

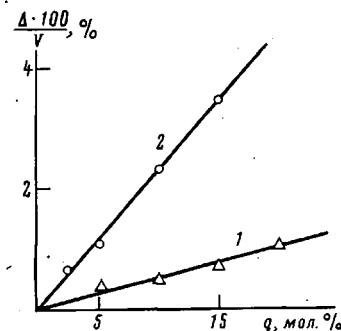


Рис. 1

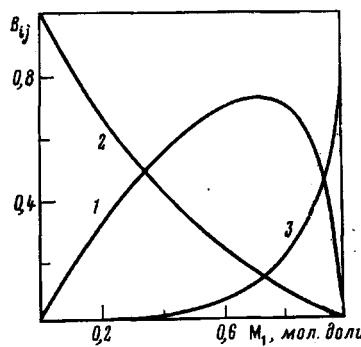


Рис. 2

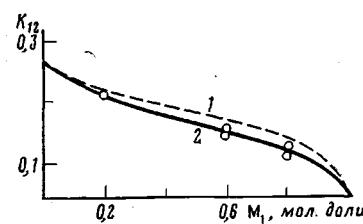


Рис. 3

вали по уравнению (1). На рис. 2 показана зависимость коэффициентов вероятности  $B_{ij}$  от состава исходной смеси мономеров. С увеличением доли ФАА в смеси мономеров коэффициент вероятности  $B_{12}$  при сополимеризации возрастает и достигает максимума при ФАА ~0,7 мол. доли (рис. 2, кривая 1). Коэффициенты  $B_{11}$  (кривая 3) и  $B_{22}$  (кривая 2) в этой точке равны и малы по сравнению с  $B_{12}$ . Отсюда следует, что при расчетах  $K_{12}'$  наименьшие погрешности будут в точке максимума  $B_{12}$ . С другой стороны, при малых значениях  $B_{12}$  небольшие погрешности определения общего фактора контракции  $K_{12}$  могут привести к большим ошибкам определения  $K_{12}'$ . При расчетах  $K_{12}'$  это надо иметь в виду.

Из результатов определения факторов контракции сополимеризации  $K_{12}$ ,  $K_{12}'$  видно (табл. 2), что общий фактор контракции зависит от состава полученного полимера и тем же самым от состава смеси мономеров. При увеличении содержания МАН в исходной смеси мономеров коэффициент  $B_{22}$  увеличивается (рис. 2), и, так как  $K_{22} \gg K_{11}$ , значение  $K_{12}'$  тоже увеличивается.

На рис. 3 показана теоретическая зависимость фактора контракции  $K_{12}$  от состава исходной смеси мономеров, рассчитанная по уравнениям (2) (штриховая линия) и (3) (сплошная линия). Точками обозначены экспериментальные результаты. Отсюда следует, что теоретическая кривая, рассчитанная по уравнению (3), лучше согласуется с экспериментальными данными.

С целью выяснения условий совпадения теоретических кривых, предложенных в работах Виттмера и Бевингтона, приравняли уравнения (2) и (3) и получили  $K_{12}' = (K_{11} + K_{22})/2$ . Это значит, что мерой расхождения теоретических кривых уравнений (2) и (3) может служить абсолютное значение величины  $K_{12}' - (K_{11} + K_{22})/2$ ,

Таблица 2

**Влияние состава исходной мономерной смеси на факторы контракции  
 $K_{12}$  и  $K'_{12}$  при сополимеризации ФАА ( $M_1$ ) и МАН ( $M_2$ )**

[M <sub>1</sub> ] : [M <sub>2</sub> ], мол. %	Контракция $\frac{\Delta V \cdot 100}{V}$ , %	q, мол. %	K <sub>12</sub>	K <sub>12'</sub>
80 : 20	0,9458	7,548	0,1253	0,1290
60 : 40	1,2851	7,982	0,1610	0,1386
20 : 80	1,2470	5,781	0,2457	0,1489
10 : 90	1,1033	4,387	0,2515	0,1600

а уравнение (2) является только частным случаем уравнения (3). Из всего изложенного можно заключить, что имеет смысл сравнивать результаты дилатометрического исследования сополимеризации с результатами подсчета по уравнению (2), хотя бы для приближенной оценки значения величины  $K_{12}'$ .

Проведенные исследования показали, что уравнение Виттмера [5] хорошо описывает дилатометрически изучаемую кинетику радикальной сополимеризации даже и в том случае, когда относительные активности и факторы контракции сомономеров сильно различаются.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зайцев Ю. С., Енальев В. Д., Юрченко А. И. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 11, с. 2500.
2. Гальперина Н. И., Гугунава Т. А., Громов В. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1455.
3. Пушкирева Л. И., Белогородская К. В. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 9, с. 713.
4. Bevington I. C., Melville H. W., Taylor P. P. J. Polymer Sci., 1957, v. 14, p. 463.
5. Wittmer P. Angew. Makromolek. Chemie, 1974, B, 39, S. 35.
6. Braun D., Ahn T. O., Kern W. Makromolek. Chem., 1962, B, 53, S. 154.
7. Braun D., Disselhoff G. Polymer, 1977, v. 18, № 9, p. 963.
8. Adiscoff A., Yee R. J. Appl. Polymer Sci., 1976, v. 20, N 9, p. 2473.

Вильнюсский государственный  
университет им. В. Кацкускаса

Поступила в редакцию  
23.VIII.1982

#### DILATOMETRIC STUDY OF COPOLYMERIZATION OF 1,1,5-TRIHYDROPERFLUOROAMYL ACRYLATE AND METHACRYLONITRILE IN SOLUTION

Bajoras G. I., Gedraitis R. G., Kashkin A. V.,  
Saluchka S. F.

#### Summary

For precise determination of factors of contraction ( $K_{11}$ ,  $K_{22}$ ,  $K_{12}$  and  $K_{12}'$ ) during dilatometric study of kinetics of radical copolymerization it is necessary to take into account the additivity of volumes and densities of a polymer in a monomer or solvent. The Wittmer's and Bevington's equations are comparatively analyzed and their applicability to calculation of factors of contraction during copolymerization which essentially different relative activities and factors of contraction is shown.