

4. Бессонов М. И. // Полиимида — класс термостойких полимеров. Л., 1983. С. 222.
5. Газаев М. А., Шустов Г. Б., Ерижоков В. А., Диданов В. М., Агабиев Х. А., Шогенов В. Н., Шетов Р. А., Микитаев А. К. // Тез. докл. Всесоюз. конф. по эксплуатационным свойствам конструкционных полимерных материалов. Ч. 1. Нальчик, 1984. С. 79.
6. Шогенов В. Н., Газаев М. А., Лиев А. Х., Кештев М. М., Карданов Х. К., Шустов Г. Б., Хапачев Ю. П. // Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик, 1985. С. 101.
7. Песчанская Н. Н., Берштейн В. А., Степанов В. А. // Физика тв. тела. 1978. Т. 20. № 11. С. 3371.
8. Sharma B. K. // J. Phys. D. Appl. Phys. 1982. V. 15. № 9. P. 1735.
9. Шетов Р. А., Козлов Г. В. // Тез. докл. региональной конф. «Полимеры в сельском хозяйстве». Нальчик, 1985. С. 84.
10. Микитаев А. К., Козлов Г. В., Шогенов В. Н. // Пласт. массы. 1985. № 2. С. 32.
11. Микитаев А. К., Козлов Г. В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 1. С. 4.
12. Willbourn A. H. // Polymer. 1976. V. 17. № 11. P. 965.

Институт высокомолекулярных соединений
при Кабардино-Балкарском государственном
университете

Поступила в редакцию
26.VI.1986

УДК 541(64+24)

О ПРИЧИНЕ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ СОСТАВОМ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССОЙ СОПОЛИМЕРА

Семчиков Ю. Д., Смирнова Л. А., Булгакова С. А.,
Шерстяных В. И., Князева Т. Е., Славницкая Н. Н.

В работах [1–3] описано новое явление в области гомогенной радикальной сополимеризации — взаимосвязь между составом и ММ сополимера. Кинетически оно проявляется в виде зависимости состава сополимера (или r_1, r_2) от концентрации инициатора или передатчика цепи. К настоящему времени изучено 19 систем, из них для 14, а именно: стирол — метакриловая кислота (МАК), стирол — акрилонитрил (АН), стирол — гептилакрилат, стирол — винилацетат (ВА), стирол — винилиденхлорид (ВДХ), стирол — 2-винилпиридин (ВП), стирол — 2-метил-5-винилпиридин (МВП), ВА — винилпирролидон, ВА — ВДХ, ВА — МВП, ВА — ВП, МАК — ММА, ММА — ВДХ, ММА — акриловая кислота, обнаружено указанное выше явление, а для 5, а именно: стирол — метилакрилат, стирол — ММА, АН — ММА, МАК — бутилакрилат, стирол — бутилметакрилат) не обнаружено.

Для объяснения результатов, не согласующихся с существующей теорией радикальной сополимеризации, была предложена гипотеза о влиянии избирательной сорбции мономеров макромолекулярными клубками на эффективную концентрацию мономеров в зоне реакции активного конца радикала [2, 3]. При этом предполагали, что большинство актов роста цепи протекает внутри координационной сферы клубка. В данной работе приводятся экспериментальные доказательства, подтверждающие высказанную гипотезу.

Образцы сополимеров стирол — АН и стирол — МАК, полученные гомогенной полимеризацией до 5%, были разделены на фракции. Далее, методом равновесного диализа и светорассеяния изучили избирательную сорбцию этими фракциями в мономерных смесях, отвечающих по составу исходным при синтезе. Методики очистки мономеров, растворителей, условия синтеза и фракционирования сополимеров приведены в работе [3].

Равновесный диализ проводили в диализаторах, состоящих из двух тefлоновых ячеек общим объемом 15 мл, разделенных подупрочненной мембранный марки «Ultracellafilter allerfeinst». Перед использованием мембранны выдерживали в исследуемой мономерной смеси, стабилизированной 2,2',6,6'-тетраметилпиперидиноксилем. Концентрация растворов составляла 1 г/100 мл. Равновесие устанавливалось в течение 24 ч для стирол — МАК и 40 ч для стирол — АН. Коэффициент избирательной

сорбции рассчитывали по формуле [4]

$$\lambda = \frac{(dn/dc)_\mu - (dn/dc)_m}{dn/d\varphi},$$

где $(dn/dc)_m$ и $(dn/dc)_\mu$ — инкременты показателей преломления раствора сополимера до и после диализа; $dn/d\varphi$ — инкремент показателя преломления смеси мономеров.

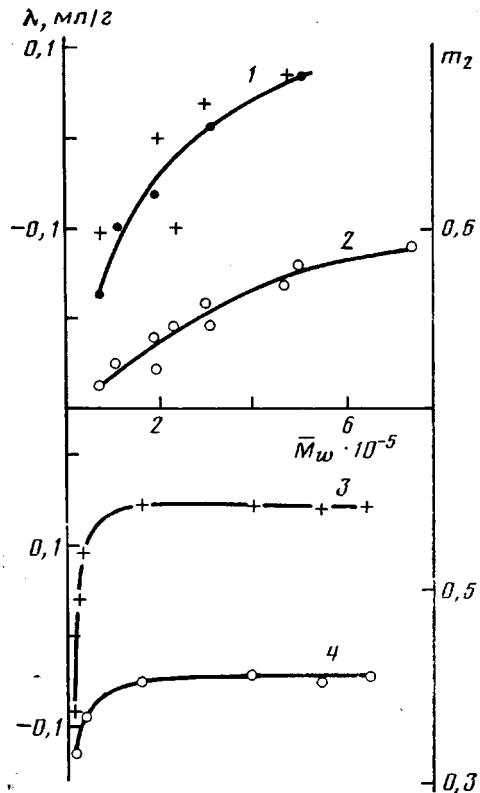
Измерения светорассеяния растворов сополимера стирол — МАК проводили на приборе ФПС-ЗМ. Коэффициент избирательной сорбции рассчитывали по формуле [4]

$$\lambda = \left[\left(\frac{\bar{M}_w^*}{\bar{M}_w} \right)^{0,5} - 1 \right] \frac{dn/dc}{dn/d\varphi},$$

где \bar{M}_w и \bar{M}_w^* — истинные и кажущиеся значения ММ, полученные при измерении растворов одного сополимера в диоксане в диапазоне концентрации $c = (0,2-0,4) \cdot 10^{-2}$ г/мл и смеси мономеров при $c = (0,5-1,5) \cdot 10^{-2}$ г/мл.

Из рисунка видно, что с увеличением ММ возрастает как коэффициент избирательной сорбции АН (МАК) фракциями, так и содержание в них этих мономеров. Это свидетельствует о причинной связи между явлениями. Первое объясняет, почему с увеличением концентрации инициатора или передатчика цепи (т. е. при уменьшении ММ) снижается содержание АН (МАК) в сополимерах со стиролом.

Положение об избирательной сорбции одного из компонентов бинарного растворителя макромолекулярными клубками теоретически обосновано в работе [5]. На возможное влияние избирательной сорбции мономеров в реакциях роста цепи при сополимеризации впервые было указано в работе [6]. Отсутствие для некоторых систем эффекта взаимосвязи между составом и ММ может быть объяснено близким термодинамическим сродством обоих мономеров к макромолекулам сополимеров.



Зависимости состава m_2 фракций сополимеров стирол — МАК (2) и стирол — АН (4), полученных из эквимольных мономерных смесей, и их коэффициентов избирательной сорбции λ (1, 3), определенных методами равновесного диализа и светорассеяния (темные кружки), от макромолекулярной массы. Инициаторы: ДАК, 333 К (1, 2); дициклогексилпероксидкарбонат, 313 К (3, 4). Концентрация инициаторов в обоих случаях 5 моль/м³; m_2 — мольная доля МАК (АН) в сополимере

ЛИТЕРАТУРА

1. Семчиков Ю. Д., Князева Т. Е., Смирнова Л. А., Баженова Н. Н., Славницкая Н. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 7. С. 483.
 2. Смирнова Л. А., Семчиков Ю. Д., Славницкая Н. Н., Князева Т. Е., Булгакова С. А., Модева Ш. И. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263. № 5. С. 1170.
 3. Семчиков Ю. Д., Смирнова Л. А., Князева Т. Е., Булгакова С. А., Воскобойник Г. А., Шерстяных В. И. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 704.
 4. Gargallo L., Radic D., Katime J. A. // Europ. Polymer J. 1981. V. 17. № 4. P. 439.
 5. Shultz A. R., Flory P. J. // Polymer Sci. 1955. V. 15. № 1. P. 231.
 6. Козлов С. В., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 191. № 4. С. 839.
- Научно-исследовательский институт химии при Горьковском государственном университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
27.VI.1986