

4. Панкратова Е. Т., Тихомиров Б. И., Шелих А. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 10. С. 2171.
5. Панкратова Е. Т., Тихомиров Б. И., Харькова А. И., Фазульжанова С. Б. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 7. С. 1586.
6. Баландина В. А., Гурвич Д. Б., Клещева М. С., Никитина В., Николаева А. П., Новикова Е. М. Анализ полимеризационных пластмасс. М., 1967. 512 с.
7. Руководство к практическим работам по химии полимеров/Под ред. Иванова В. С. Л., 1982. 174 с.
8. Ионин Б. И., Ершов Б. А., Кольцов А. И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. Л., 1983. С. 141.
9. Булагай А. Х., Слоним И. Я., Азизов А. А., Кренцель Л. Б., Литманович А. Д. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 7. С. 1526.
10. Speir Y. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 824.

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
23.IX.1986

УДК 541.64:536.7

## РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И ЭНТАЛЬПИЯ СМЕШЕНИЯ МОНОМЕРОВ ВИНИЛОВОГО РЯДА

Карякин Н. В., Смирнова Л. А., Семчиков Ю. Д.,  
Щеглова И. Г., Мадатова Р. С.

Радикальная сополимеризация — один из основных методов получения крупнотоннажных полимерных продуктов. В последние годы показано, что на формирование цепи сополимера оказывает влияние не только химическая активность мономеров, но и такие физические факторы, как ассоциация мономеров и их избирательная сорбция полимерными клубками. Влияние этих факторов приводит к возникновению эффектов, не описываемых классической теорией сополимеризации, в частности к зависимости состава сополимера от концентрации радикального инициатора и передатчика цепи [1].

Для более глубокого понимания сущности обнаруженного явления необходимо исследовать термодинамику растворов мономерных смесей и процессов растворения соответствующих сополимеров в этих смесях. В связи с этим в качестве первого этапа выполнены измерения энталпий смешения стирола с метакриловой кислотой (МАК), метилакрилатом (МА), акрилонитрилом (АН), метилметакрилатом (ММА) и бутилметакрилатом (БМА); винилацетата (ВА) с N-винилпирролидоном (ВПД) и 2-метил-5-винилпиридином (МВП); метилметакрилата с акрилонитрилом и МАК.

Все исследованные мономеры специально очищали и подвергали ректификационной перегонке. Их плотность и показатель преломления (табл. 1) соответствовали литературным данным.

Таблица 1

Плотность и показатель преломления исследованных мономеров

Мономер	$\rho_{4}^{20}$ , г/см <sup>3</sup>	$n_D^{20}$	Мономер	$\rho_{4}^{20}$ , г/см <sup>3</sup>	$n_D^{20}$
Стирол	0,9060	1,5468	МА	0,9564	1,4040
ВА	0,9342	1,3953	АН	0,8060	1,3911
ММА	0,9430	1,4146	ВПД	1,0458	1,5117
МАК	1,0153	1,4314	МВП	0,9521 (25°)	1,5454
БМА	0,8936	1,4240			

Энталпии смешения во всей области концентраций определены при 298,15 К в адиабатическом калориметре [2], с погрешностью 1,0–1,5 %. Для предотвращения возможной полимеризации мономеров в калориметре в соответствующую мономерную смесь добавляли 2,2,6,6-тетраметилпиридиноксид в количестве  $1 \cdot 10^{-5}$  мол. %.

Системы стирол — МАК, стирол — МА и стирол — АН (рис. 1) представляют собой смеси неполярного (стирол) и полярного компонентов. Именно этим можно объяснить, что смешение их во всей области состава характеризуется положительным изменением энталпии. В этом случае суммарная энталпия смешения определяется главным образом энергией ориентационного взаимодействия при образовании раствора.

Таблица 2

Энталпии смешения ряда изученных мономеров при 298,15 К

$N_2$ *	$\Delta H_{\text{см}}^0$ , Дж/моль смеси		
	ВА — ВПД	ВА — МВП	ММА — МАК
0,200	33,50	146,5	232,0
0,400	91,50	263,5	331,0
0,600	147,5	276,0	362,0
0,800	22,0	148,5	252,0

\* Мольная доля ВА в системах ВА — ВПД и ВА — МВП и мольная доля МАК в системе MMA — MAK.

Системы ВА — ВПД, ВА — МВП и MMA — MAK (табл. 2) представляют собой смеси двух полярных жидкостей. Кроме того, ВПД и МАК являются жидкостями, ассоциированными посредством водородных связей. Энталпия смешения в таких системах чаще всего положительна,

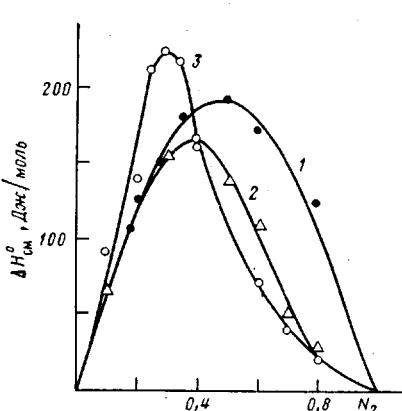


Рис. 1

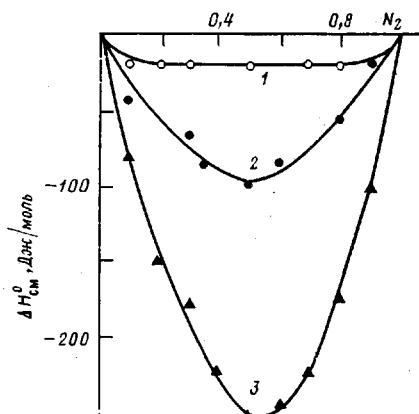


Рис. 2

Рис. 1. Энталпии смешения стирола с МАК (1), МА (2) и АН (3).  $N_2$  — мольная доля стирола

Рис. 2. Энталпии смешения АН с MMA (1), стирола с MMA (2) и БМА (3).  $N_2$  — мольная доля стирола (1, 2) или MMA (3)

что связано с довольно большой энергией нарушения межмолекулярного взаимодействия в исходных полярных компонентах. Практически всегда максимум на диаграмме энталпии смешения — состав смеси в сторону компонента, не способного ассоциировать посредством водородных связей. Например, в случае системы ВА — ВПД максимальное значение энталпии смешения связано с образованием раствора, с содержанием 60 мол. % ВА. Это обусловлено тем, что растворение ВПД в ВА ведет к разрыву всех водородных связей в ВПД, тогда как при обратном смешении значительная доля водородных связей может сохраниться практически без изменения.

Системы стирол — MMA и стирол — БМА (рис. 2) представляют собой смеси неполярного и полярного компонентов. Тем не менее в отличие

от уже рассмотренных систем стирол — МА, стирол — МАК и стирол — АН взаимное растворение компонентов сопровождается в данном случае выделением энергии, т. е. отрицательной энタルпии смешения во всей области составов. Такое кажущееся противоречие с общей классификацией диаграмм энталпия смешения — состав, данной авторами работы [3], можно объяснить только возникновением достаточно сильного межмолекулярного взаимодействия между разнородными компонентами системы. Энергия такого взаимодействия не только компенсирует энергию межмолекулярного взаимодействия в полярном компоненте, но и приводит к суммарной отрицательной энталпии смешения при образовании раствора.

Проведя качественное сравнение энталпий смешения изученных мономеров с характером протекания их сополимеризации, мы пришли к следующему заключению.

Во всех случаях системы, при сополимеризации которых наблюдается отклонение от классической теории радикальной сополимеризации, т. е. когда четко проявляется зависимость состава образующегося сополимера от его ММ, характеризуются положительной энталпийей смешения соответствующих мономеров. И, наоборот, системы, характеризующиеся отрицательной энталпийей смешения мономеров, всегда подчиняются классической теории радикальной сополимеризации.

Можно полагать, что это свойство общее и для других мономеров винилового ряда. Другими словами, диаграммы энталпия смешения — состав позволяют надежно прогнозировать характер реакций радикальной сополимеризации в том отношении, будет или не будет в данной системе проявляться взаимосвязь между составом и ММ образующегося сополимера при варьировании концентрации инициатора или передатчика цепи.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Семчиков Ю. Д., Смирнова Л. А., Князева Т. Е., Булгакова С. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 704.
2. Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф. Термохимия. М., 1966. С. 177.
3. Белоусов В. П., Морачевский А. Г. Энталпия смешения жидкостей. Л., 1970.

Научно-исследовательский  
институт химии  
при Горьковском государственном  
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
24.IX.1986

УДК 541.64:546.22:547.551

#### ОСОБЕННОСТИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ АНИЛИНА С СЕРОЙ В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ

Сергеев В. А., Неделькин В. И., Тимофеева Г. А.,  
Юферов А. М.

Ранее прямой поликонденсацией анилина с серой в массе синтезированы низкоплавкие поли(амино)фениленсульфиды [1, 2], которые могут быть использованы для получения сетчатых полиэпоксидов [3], ПИ [4] и других типов полимеров.

Несмотря на доступность исходных соединений и простоту синтеза поли(амино)фениленсульфидов, определенные технологические трудности вызывает необходимость утилизации побочного продукта поликонденсации — сероводорода, который ранее поглощали в отдельном аппарате водным раствором NaOH [2].

С целью поглощения сероводорода непосредственно в реакционной массе в процессе синтеза полимера и связывания его в полезные продукты мы считали целесообразным исследовать поликонденсацию анилина с серой в присутствии окислов металлов. Из литературы было извест-