

**Значения коэффициентов диффузии ВХ в ПВХ
при различных температурах**

| T° | Значение $D \cdot 10^{11}$, см ² /с | |
|----|-------------------------------------------------|---------------------|
| | данные ОГХ | литературные данные |
| 50 | 0,8 | 1,2 |
| 60 | 1,2 | 2,6 |
| 70 | 3,4 | 5,5 |
| 80 | 6,0 | 11,1 |
| 90 | 15,0 | 21,7 |

Таким образом, в результате пластификации ПВХ происходит очень резкое увеличение коэффициента диффузии ВХ, способствующее активному выделению остаточного ВХ как в процессе переработки, так и из готового изделия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Berens A. R. // Polymer. 1977. V. 18. № 7. P. 697.
2. Berens A. R., Daniels C. A. // Polymer Engng and Sci. 1976. V. 16. № 8. P. 552.
3. Doube C. P., Walsh D. J. // Europ. Polymer J. 1981. V. 17. № 1. P. 63.
4. Berens A. R. // Polymer Preprints. 1974. V. 15. № 2. P. 197.
5. Berens A. R. // Pure and Appl. Chem. 1981. V. 53. № 2. P. 365.
6. Нестеров А. Е., Лунатов Ю. С. Обратная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев, 1974. С. 20.
7. Tait P. J. T., Abushihada A. M. // J. Chromatogr. Sci. 1979. V. 17. № 4. P. 219.

Научно-исследовательский институт
химии и технологии полимеров
им. В. А. Каргина

Поступила в редакцию
17.XI.1987

УДК 541.64:547.254.7

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА С МЕТИЛТИИРАНОМ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ
 $Zn(C_2H_5)_2$ — ГЕКСАМЕТИЛФОСФОРТРИАМИД**

**Полоцкая Г. А., Кузнецов Ю. П., Денисов В. М.,
Белоновская Г. П.**

Сополимеризация тиранов с мономерами иной химической природы — один из путей модификации свойств известных полимеров при введении в их основную цепь тиоэфирных группировок. Мы показали [1, 2], что в процессе совместной полимеризации АН с метилтиираном (МТ) в растворе в ДМФА под влиянием инициаторов анионного типа формируются неоднородные по составу статистические сополимеры. Установлено также [3], что этот процесс осложнен интенсивно развивающимися реакциями деструкции, разветвления и внутрицепной циклизации во фрагментах ПАН-сополимера.

В настоящей работе приведены данные по совместной полимеризации АН с МТ при использовании каталитической системы координационно-ионного типа диэтилцинк (ДЭЦ) — гексаметилфосфортриамид (ГМФА).

Подготовка мономеров МТ и АН описана в работе [2]. ДЭЦ синтезировали по известной методике [4] и хранили в запаянных ампулах. Рабочие 0,1–0,3 н. растворы ДЭЦ в бензоле готовили перекомденсацией в специальную емкость. Опыты по полимеризации проводили в ампулах с капиллярными отводами. Мономеры загружали перекомденсацией в вакууме. Раствор ДЭЦ и ГМФА вводили в токе аргона с помощью шприца. После завершения процесс обрывали 0,2 н. раствором уксусной кислоты в бензоле. Полимер высаживали в метанол, промывали и высушивали в вакууме.

Таблица 1

Гомополимеризация МТ и АН под действием ДЭЦ – ГМФА в отсутствие растворителя при 293 К

| [ДЭЦ], мол. % | [ГМФА] ₀ : [ДЭЦ] ₀ , моли | Время, ч | Конверсия, % | [η], м ³ /кг |
|---------------|----------------------------------------------------|----------|--------------|-------------------------|
| Метилтиран | | | | |
| 0,2 | 1 : 1 | 72 | 90 | 0,081 |
| 0,2 | 2 : 1 | 144 | 35 | 0,051 |
| 0,5 | 5 : 1 | 96 | 22 | 0,012 |
| Акрилонитрил | | | | |
| 0,5 | 1 : 1 | 48 | 20 | 0,074 |
| 0,5 | 2 : 1 | 24 | 98 | 0,235 |
| 0,5 | 2 : 1 | 120 | 96 | 0,210 |
| 0,5 | 5 : 1 | 1 | 98 | 0,223 |

Примечание. Концентрация ДЭЦ рассчитана по отношению к Σ [АН]₀ + [МТ]₀; во второй графе представлено отношение [ГМФА]₀/[ДЭЦ]₀.

Таблица 2

Состав продуктов совместной полимеризации АН и МТ под действием ДЭЦ – ГМФА

$$([АН]_0 = [МТ]_0 = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/м}^3, [ДЭЦ]_0 = 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/м}^3)$$

| Условия сополимеризации | | | Состав полученных продуктов, мол. % | | Состав фракций | |
|--------------------------------------|-----|----------------------|-------------------------------------|-----|-----------------------|-------------------------------------|
| $\frac{[ГМФА]_0}{[ДЭЦ]_0}$, моли | Т° | конверсия, вес. % | МТ | АН | фракция 1 (ПМТ), % | фракция 2–4 (сополимер), % |
| 1 : 1 | 323 | 17 | 60 | 40 | 13 | 87 |
| 1 : 1 | 323 | 72 | 74 | 26 | 47 | 53 |
| 1 : 1 | 293 | 58 | 48 | 52 | 38 | 62 |
| 2 : 1 | 293 | 35 | 16 | 84 | — | 100 |
| 2 : 1 | 293 | 70 | 41 | 59 | — | 100 |
| 5 : 1 | 293 | 43 | — | 100 | — | — |

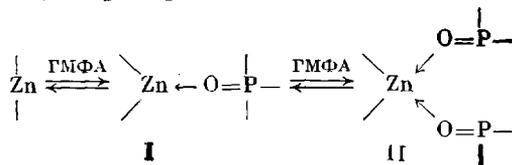
При фракционировании образцы растворяли в ДМФА при 323 К. Нерастворимая в ДМФА фракция, как правило, хорошо растворялась в бензоле и представляла собой гомополимер МТ или фракции сополимера, обогащенные МТ. Растворимую в ДМФА фракцию методом дробного осаждения метанолом делили на более тонкие составляющие ее фракции сополимера. Состав сополимера рассчитывали по данным элементного анализа на азот и серу и спектров ПМР. Спектры ПМР получены на спектрометрах «Bruker НХ-270» и «JEOL С-60» (270 и 60 МГц соответственно).

По изменению хим. сдвигов сигналов ДЭЦ в спектрах ПМР (60 МГц) при разбавлении комплексов разного состава были определены константы реакций равновесного комплексообразования K_k каждого из компонентов системы (ГМФА, АН и МТ) с ДЭЦ, равные соответственно 7,0, 0,06 и $0,24 \cdot 10^{-3}$ м³/моль. Существенное различие K_k ДЭЦ с ГМФА по сравнению с АН и МТ позволило использовать метод приготовления каталитического комплекса *in situ*. Процесс сополимеризации проводили в отсутствие растворителя при 293–323 К.

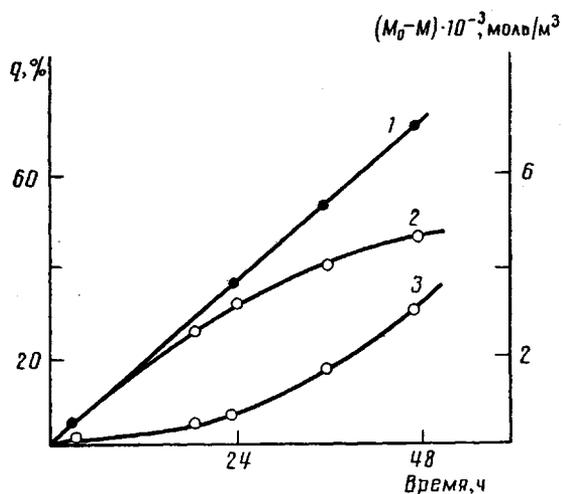
Предварительно были установлены некоторые особенности гомополимеризации АН и МТ под действием каталитической системы ДЭЦ — ГМФА в отсутствие растворителя. Как видно из данных табл. 1, соотношение $[ГМФА]_0 : [ДЭЦ]_0$ определяет основные параметры процессов сополимеризации АН и МТ. Для МТ увеличение доли ГМФА замедляет полимеризацию, в то время, как в случае АН при повышении $[ГМФА]_0$ наблюдается значительное увеличение скорости процесса. Следует обратить внимание на то, что значения $[\eta]$ ПАН не изменяются при увеличении времени выдерживания полимера в реакционной среде, что свидетельствует об отсутствии вторичных реакций и выгодно отличает выбранную систему от анионной [3].

При сополимеризации АН с МТ соотношение $[ГМФА]_0 : [ДЭЦ]_0$ также определяет характер процесса (табл. 2). Согласно данным фракционирования, при $[ГМФА]_0 : [ДЭЦ]_0 = 1 : 1$ наряду с сополимером образуется гомополимер МТ, количество которого увеличивается с конверсией. При соотношении $[ГМФА]_0 : [ДЭЦ]_0 = 2 : 1$ получен сополимер, не содержащий примеси гомополимера.

Известно [5], что ДЭЦ, взаимодействуя с электронодонором, образует два типа комплексов, например



Процесс полимеризации под действием каталитических систем координационно-ионного типа определяется актами координации мономеров на атоме металла реакционного центра и внедрением по $\text{Zn}-\text{X}$ ($\text{X}=\text{O}, \text{C}, \text{S}$)



Кинетическая кривая сополимеризации (1) и расход мономеров АН (2) и МТ (3) во времени. $[ГМФА]_0 : [ДЭЦ]_0 = 2 : 1$, $[ДЭЦ]_0 = 0,5$ мол.%, $[МТ]_0 = [АН]_0 = 5,5 \cdot 10^{-3}$ моль/м³, 293 К

поляризованной связи. По всей вероятности, при соотношении $[ГМФА]_0 : [ДЭЦ]_0 = 1 : 1$ имеет место образование комплексов I и II типов, на которых соответственно осуществляются гомополимеризация МТ и формирование статистического сополимера АН с МТ. При соотношении 2 : 1 равновесие сдвигается вправо с преимущественным образованием комплексов типа II, что и обуславливает развитие только процесса сополимеризации. При соотношении $[ГМФА]_0 : [ДЭЦ]_0 \geq 5 : 1$ происходит преимущественная гомополимеризация АН, возможно, по чисто анионному механизму. Таким образом, в изучаемой системе проявляется полифункциональность действия комплексного катализатора [6].

Линейно-графическим методом Келена — Тьюдоша рассчитаны значения констант сополимеризации. При соотношении $[ГМФА]_0 : [ДЭЦ]_0 = 1 : 1$ $r_{АН} = 3,3 \pm 0,8$, $r_{МТ} = 1,2 \pm 0,6$. При соотношении $[ГМФА]_0 : [ДЭЦ]_0 = 2 : 1$ $r_{АН} = 85 \pm 7$, $r_{МТ} = 1,5 \pm 0,9$. Типичная кинетическая кривая сополимеризации АН с МТ приведена на рисунке. Полученные закономерности характерны для процессов сополимеризации с формированием сополимеров микроблочной структуры [7]. Микроблочность полученных нами сополимеров

АН с МТ подтверждена методом ПМР. По спектрам ПМР (270 МГц) оценивали долю «стыковых» диад АН — МТ в цепи сополимера, что позволило рассчитать средние длины последовательностей однотипных звеньев: 16—18 звеньев АН на 6—8 звеньев МТ.

Все приведенные данные свидетельствуют о том, что под влиянием каталитической системы координационно-ионного типа может быть количественно осуществлен процесс статистической сополимеризации АН с МТ при сопоставимых значениях относительной реакционной способности сомономеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полоцкая Г. А., Белоновская Г. П., Долгоплоск Б. А. А. с. 737411 СССР // Б. И. 1980. № 20. С. 124.
2. Polotskaya G. A., Kuznetsov Yu. P., Fedorova G. N., Belonovskaya G. P. // Acta Polymerica. 1984. В. 35. № 3. S. 189.
3. Polotskaya G. A., Kuznetsov Yu. P., Ulianova N. N., Belonovskaya G. P., Baranovskaya I. A. // Acta Polymerica. 1986. В. 37. № 2. S. 83.
4. Шевердина Н. И., Кочешков К. А. Методы элементоорганической химии. М., 1964. С. 20.
5. Thiele K.-H., Zdzunneck P. // Organomet. Chem. Rev. A. 1966. V. 1. P. 331.
6. Мазурек В. В. Полифункциональность иницирующих систем с соединениями переходных металлов в процессах полимеризации. Л., 1985. С. 87.
7. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М., 1974. С. 342.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
19.XI.1987

УДК 541.64:535.5:539.3

ОПТИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИТЫХ ПОЛИАЛКИЛЕНМАЛЕИНАТОВ

Губанов Э. Ф., Грязнова Э. П., Камалова А. З.,
Зуев Б. М.

У полиалкиленмалеинатов, отвержденных стиролом, наблюдается ряд особенностей в изменении анизотропии поляризуемости (АП) с температурой, которые объясняются присутствием в системе значительного количества монозамещенных бензольных колец [1]. Однако специфика влияния сильно анизотропных консольных фрагментов на ДЛП спитых полимеров изучена недостаточно.

В настоящей работе этот вопрос обсуждается с использованием данных, полученных при исследовании образцов на основе полиэфирного олигомера (поликонденсат 1 моля пропиленгликоля с 0,6 молями малеинового и 0,4 молями фталевого ангидридов, кислотное число 30), спитого стиролом в среде пластификатора — ди-β-хлорэтилового эфира винилфосфоновой кислоты (20% от веса олигомера). Пластификатор вводился с целью сдвинуть область эластичности в сторону более низких температур, чтобы избежать деструкции полимера во время опыта. Количество вводимого стирола варьировалось в отношении к остатку малеиновой кислоты (таблица). Отверждение проводили в блоке под аргоном по ступенчатому температурно-временному режиму: 60, 80, 90, 100, 110 и 120° по 2 сут в присутствии 2 вес. % перекиси третичного бутила. В результате получали стеклообразные полимеры, параметры сетчатой структуры и фотоупругие характеристики которых приведены в таблице. Изменение оптической