

УДК 541.64:542.952

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ТРОЙНЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА СТАДИИ ИХ СИНТЕЗА

Кучанов С. И., Орлова З. В., Кошелева А. Ф., Горелов Ю. П.

На примерах двух терполимеров стирола с акриловыми и метакриловыми мономерами продемонстрированы возможности использования общего подхода для теоретического предсказания прозрачности и температуры стеклования многокомпонентных сополимеров исходя из данных по бинарным системам.

Хорошо известно, что добавлением третьего компонента к бинарному сополимеру часто можно придавать ему нужные дополнительные свойства. Зная их связь со статистическими характеристиками сополимера, путем расчета последних по известным кинетическим константам возможно теоретически предсказывать ряд эксплуатационных параметров сополимеров в зависимости от условий их синтеза. Важность таких предсказаний особенно очевидна для многокомпонентных сополимеров, поскольку для них прямой перебор возможных вариантов во всей области составов представляет трудоемкую экспериментальную задачу. Здесь весьма эффективным может оказаться предложенный автором работ [1, 2] общий подход. Его главная особенность заключается в том, что для предсказания характеристик многокомпонентных сополимеров используется информация только по бинарным системам. Ниже продемонстрированы возможности такого подхода для прогнозирования прозрачности и температуры стеклования T_c на примерах двух терполимеров стирола с акриловыми и метакриловыми мономерами.

Потеря прозрачности при блочной сополимеризации мономеров, совместимых со своими полимерами, обычно связана с возрастанием композиционной неоднородности в ходе синтеза, мерой которой служит дисперсия σ^2 этого распределения макромолекул по их составу. Появление опалесценции и дальнейшее помутнение продуктов терполимеризации акрилонитрила+ α -метилстирола+стирола наблюдалось при тех значениях их начального состава, когда дисперсия σ_i^2 конечного терполимера превышала ее критическое значение $\sigma_{kp}^{24}=5 \cdot 10^{-3}$ [1]. Аналогичная корреляция отмечена [1] также для тройной сополимеризации MMA+метакрилонитрила+стирола. Эти результаты показывают, что для получения прозрачных терполимеров их степень неоднородности по составу определяющего мономера M_i , количественной мерой которой служит σ_i^2 , не должна быть слишком большой. В качестве определяющего выбирается мономер, заметно отличающийся от остальных двух в своей тройке, например по полярности. После того как экспериментально найдено для определяющего мономера M_i критическое значение σ_{kp}^2 , далее можно, вычисляя $\sigma_i^2(p)$, указать заранее области конверсии p и начальных составов мономерной смеси, в которых $\sigma_i^2 > \sigma_{kp}^2$ и где следует ожидать образования непрозрачных сополимеров.

Для прогнозирования температуры стеклования T_c терполимера можно воспользоваться формулой

$$T_c = \sum_{i=1}^m \sum_{j=i}^m T_{ij} P(M_i M_j) \quad m=3, \quad (1)$$

являющейся обобщением на m -компонентные системы известной формулы [3] для T_c двойных сополимеров. Поскольку вероятности $P(M_i M_i)$, $P(M_i M_j)$ и $P(M_j M_i)$ различных диад легко рассчитываются [1] по значениям относительных активностей r_{ij} бинарных систем из мономеров M_i и M_j , то для вычисления T_c с помощью выражения (1) требуется лишь знание температур стеклования гомополимеров T_{11} , T_{22} , T_{33} и регулярно чередующихся бинарных сополимеров T_{12} , T_{13} , T_{23} . То обстоятельство, что мы среди нескольких известных эмпирических формул [4], связывающих T_c сополимера с его статистическими характеристиками, выбрали выражение (1), связано с хорошим совпадением рассчитанных по нему значений T_c целого ряда бинарных сополимеров с литературными экспериментальными данными [5]. Аналогичные полуэмпирические соотношения используют для расчета плотности (фактора контракции) [6–8] и энталпии образования [9, 10] бинарных и тройных сополимеров. Другие их структурно-аддитивные свойства также могут быть рассчитаны с помощью подобных формул.

В настоящей работе для каждой из двух рассмотренных в ней трехкомпонентных систем мы сначала определили из экспериментов по бинарным системам отсутствующие в литературе параметры среди наборов r_{ij} и T_{ij} , а также критическое значение дисперсии $\sigma_{1\text{kr}}^2$ по определяющему мономеру M_1 (стиролу). Далее, исходя из этих параметров, расчетным путем предсказали область прозрачности составов терполимеров и значения их температур стеклования, а затем проверили эти теоретические предсказания экспериментально.

Акриловые и метакриловые мономеры отицали по стандартной методике [11], а стирол – перегонкой при пониженном давлении ($7,9 \cdot 10^{-3}$ МПа). Сополимеризацию проводили в ампулах в двух разных температурных режимах. В первом из них поддерживали постоянную температуру 60° , а во втором – при заданном программируемом температурном режиме (рис. 1) с использованием соответственно в качестве инициаторов ДАК и дициклогексилпероксидкарбоната (ЦПК).

Расход мономеров в ходе сополимеризации гептилакрилат (ГА)+стирол определяли методом ИК-спектроскопии в области длин волн 1590–1640 нм. Реакцию проводили в герметичной кювете, состоящей из двух стекол с прокладкой из ПВХ толщиной $l=0,30\text{--}0,37$ см. Эту кювету помещали в специально сконструированную для спектрометра СФ-8 герметичную терmostатированную ячейку, изотермичность которой обеспечивалась циркуляцией фторированного масла в качестве теплоносителя. Методом базовой линии [12] рассчитывали оптические плотности D^{1618} и D^{1625} полос поглощения при 1618 (ГА) и 1625 нм (стирол) с мольными коэффициентами E^{1618} и E^{1625} . Затем по формулам

$$c_{\Gamma A} = \left(\frac{E_{\Gamma A}^{1625}}{\frac{c}{E_c^{1618}} D^{1618} - D^{1625}} \right) / \left(\frac{E_c^{1625}}{\frac{c}{E_c^{1618}} E_{\Gamma A}^{1618} - E_{\Gamma A}^{1625}} \right) l$$

$$c_c = (D^{1625} - E_{\Gamma A}^{1625} l C_{\Gamma A}) / E_c^{1625} l$$

вычисляли мольные концентрации $c_{\Gamma A}$ и c_c мономеров в полимеризующейся смеси.

При расчете составов X_c сополимеров стирол+ГА использовали спектры их растворов (концентрация 1%) в дейтерохлороформе, снятые на спектрометре «Брукер НХ-270» на рабочей частоте 270 МГц. Состав X_c определяли по отношению интенсивностей резонансных сигналов протонов фенильного кольца стирола и группы ($-\text{OCH}_2-$) гептилакрилата.

Состав статистических сополимеров метилакрилат (МА)+ГА, полученных на начальных конверсиях, определяли элементным анализом по углероду и водороду. Мутность образцов фиксировали визуально. Температуры стеклования гомо- и сополимеров определяли методом сканирующей калориметрии. Расчеты статистических характеристик сополимеров проводили на ЭВМ.

Выбор параметров. Среди параметров r_{ij} , описывающих тройную сополимеризацию стирола M_1 метилакрилата M_2 и гептилакрилата M_3 , в литературе нам удалось найти значения для относительных активностей только одной пары мономеров стирол+МА $r_{12}=0,71$ и $r_{21}=0,18$. Для определения констант сополимеризации стирол+ГА мы использовали оригинальный способ, применимый для систем, имеющих азеотроп. Его величину удается установить с высокой точностью (порядка $\pm 1\%$), поскольку при переходе исходного состава мономеров x_c^0 через его азеотропное значение $x_c^*=(1-r_{\Gamma A})/(2-r_c-r_{\Gamma A})$ происходит качественное изменение харак-

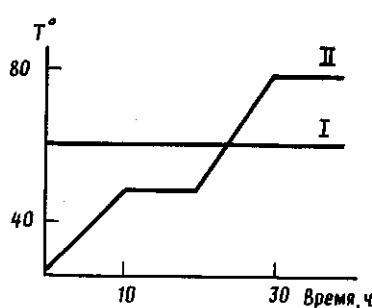


Рис. 1

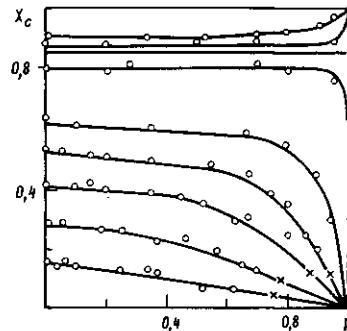


Рис. 2

Рис. 1. Изотермический (I) и программируемый (II) температурные режимы сополимеризации

Рис. 2. Сопоставление экспериментальных точек в теоретических кривых зависимости от конверсии p состава мономерной смеси при различных начальных его значениях x_c^0 . Крестиками на кривых помечены моменты начала помутнения

тера зависимости от конверсии p состава x_c мономерной смеси: обеднение ее в ходе реакции стирольным компонентом сменяется его обогащением (рис. 2). Найденный таким образом азеотропный состав $x_c^* = 0,85$ позволяет установить простую связь $r_c = (x_c^* - x_{GA} + x_{GA} r_{GA}) / x_c^* = 0,82 + 0,18 r_{GA}$ между искомыми величинами r_{GA} и r_c , так что двухпараметрическая задача их определения сводится к однопараметрической. Варьируя этот единственный параметр, нашли величины $r_{GA} = 0,27$ и $r_c = 0,87$, наилучшим образом описывающие экспериментально наблюдаемое изменение с конверсией состава мономерной смеси x_c в случае начального его значения $x_c^0 = 0,522$.

Правильность найденных указанным способом величин $r_{13} = 0,87$ и $r_{31} = 0,27$ убедительно подтверждается приведенными ниже данными ЯМР-спектроскопии. Так, сопоставление начального состава X_c^0 сополимера стирол+ГА, рассчитанных теоретически при $r_c = 0,87$, $r_{GA} = 0,27$ ($X_c^{0\text{т}}$) и найденных из анализа спектров ЯМР $^1\text{H}(X_c^{0\text{э}})$ при различных составах x_c^0 исходной мономерной смеси дает следующие значения.

x_c^0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$X_c^{0\text{т}}$	0,24	0,37	0,45	0,53	0,59	0,66	0,73	0,81	0,89
$X_c^{0\text{э}}$	0,27	0,38	0,51	0,57	0,59	0,66	0,75	0,80	0,91

Можно также заметить хорошее совпадение на рис. 2 рассчитанных исходя из значений $r_c = 0,87$ и $r_{GA} = 0,27$ по известным формулам Майо — Льюиса [13] теоретических зависимостей x_c от p с экспериментальными данными во всем диапазоне начальных составов x_c^0 . Отсюда, кроме того, следует применимость классической теории сополимеризации [13] для системы стирол+ГА в области глубоких степеней превращения. Третья пара констант сополимеризации $r_{23} = 1,24$ и $r_{32} = 0,55$ найдена из данных элементного анализа состава сополимера МА+ГА, полученного на начальных конверсиях при 50°. Обработка этих данных методами Майо — Льюиса и Файнемана — Росса приводит к практически не отличающимся для разных методов значениям r_{MA} и r_{GA} . Таким образом, полным набором относительных активностей для терполимеризации стирол+МА+ГА будет

$$r_{12} = 0,75, \quad r_{21} = 0,18; \quad r_{13} = 0,87, \quad r_{31} = 0,27; \quad r_{23} = 1,24, \quad r_{32} = 0,55 \quad (2)$$

Аналогичный набор для терполимеризации стирол+МА+ММА с участием метилметакрилата

$$r_{12} = 0,75, \quad r_{21} = 0,18; \quad r_{13} = 0,52, \quad r_{31} = 0,50; \quad r_{23} = 0,30, \quad r_{32} = 1,5 \quad (3)$$

полностью известен из литературных данных [14].

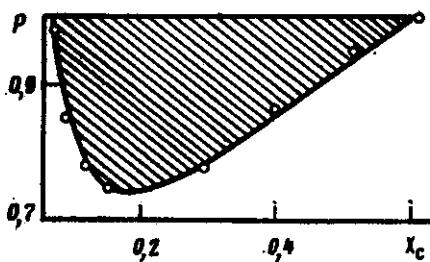


Рис. 3

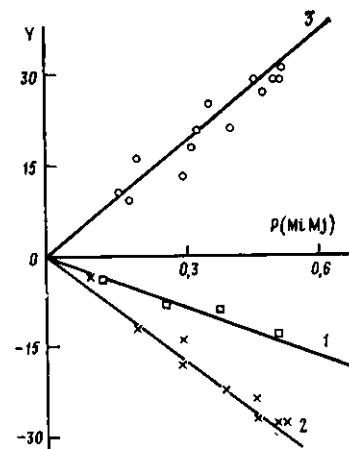


Рис. 4

Рис. 3. Граница между областями непрозрачного (заштрихована) и прозрачного сополимера стирола с ГА

Рис. 4. Зависимости величины $Y = T_c - T_{ii}P(M_i M_i) - T_{jj}P(M_j M_j)$ от доли гетеродиад для бинарных сополимеров стирол+ГА (1), МА+ГА (2) и МА+ММА (3)

На следующем этапе после того как найдены константы сополимеризации, нужно определить критическое значение дисперсии σ_{kp}^2 композиционного распределения по стиролу из анализа экспериментальных данных по его бинарной сополимеризации с акрилатами. Естественно предположить, что величины σ_{kp}^2 близки в этих двухкомпонентных системах, так что их общее значение как раз и будет соответствовать σ_{kp}^2 для трехкомпонентной системы. Для проверки этого предположения следует определить σ_{kp}^2 для каждого из двух бинарных стирол-акрилатных сополимеров.

Простейшим в экспериментальном плане здесь является способ нахождения σ_{kp}^2 путем визуального определения граничных по составу точек области прозрачности двойных сополимеров, полученных при полном превращении $p=1$. Для изотермической сополимеризации стирол+ГА при 60° указанные точки соответствуют мольным долям стирола $x_c^0=0,08$ и $x_c^0=0,62$, между которыми при $p=1$ образуется непрозрачный сополимер. Этим граничным точкам отвечают соответственно значения дисперсии σ^2 (1), равные $4,6 \cdot 10^{-3}$ и $6,4 \cdot 10^{-3}$, которые рассчитываются стандартным образом [1, с. 244] по известным параметрам $r_c=0,87$ и $r_{GA}=0,27$.

Согласно развитым одним из авторов общим представлениям [1, 2], величина σ_{kp}^2 , при достижении которой теряется прозрачность реакционной системы, должна слабо зависеть от ее состава и конверсии и служить при заданной температуре некоторой универсальной характеристикой каждой пары мономеров. Для проверки этого допущения мы экспериментально определили конверсии p^+ , при которых начинается помутнение реакционной смеси, для различных начальных составов мономеров x_c^0 . В разных точках границы области помутнения, изображенной на рис. 3, были рассчитаны значения среднего состава сополимера $\langle X_c \rangle$ и дисперсии $\sigma^2(p^+)$ его композиционного распределения.

x_c	0,08	0,09	0,12	0,15	0,29	0,41	0,52	0,62
p^+	0,99	0,85	0,79	0,75	0,78	0,87	0,95	1,0
$\langle X_c \rangle$	0,08	0,11	0,15	0,20	0,36	0,46	0,54	0,62
$10^3 \cdot \sigma^2(p^+)$	4,6	4,9	6,2	6,6	6,0	5,3	5,1	6,4

Из этих данных видно, что несмотря на значительные различия в составе сополимера и конверсии p^+ (а следовательно, вязкости), при которых теряется прозрачность, микрорасслоение в разных условиях наступает практически при одинаковом значении $\sigma^2(p^+)=(5,5 \pm 1) \cdot 10^{-3}$, которое, следовательно, представляет собой критическую дисперсию σ_{kp}^2 для сополимера стирол+ГА. Небольшой разброс величин $\sigma^2(p^+)$ соответствует экс-

периментальной точности ($\pm 1\%$) определения p^+ , а также возможным погрешностям при нахождении r_{GA} и r_c . Этот разброс относительно невелик по сравнению с полным диапазоном изменения дисперсии $0 < \sigma^2(p) < \sigma^2(1)$, где значение $\sigma^2(1)$, например, при $x_c^0 = 0,412$ составляет $20 \cdot 10^{-3}$.

Помимо изотермической сополимеризации в системе стирол+ГА были определены также граничные точки $x_c^0 = 0,08$ и $x_c^0 = 0,65$ области непрозрачности сополимера, полученного при условии программируемого увеличения температуры в ходе синтеза от 28 до 78°. Несмотря на существенное различие двух температурных режимов (рис. 1), вследствие достаточно слабой зависимости относительных активностей от температуры этим режимам отвечают почти одинаковые значения дисперсий и, следовательно, положения границ областей непрозрачности. Практическая независимость последних от температурного режима установлена также и при сополимеризации в системе стирол+ГА, где прозрачные сополимеры в условиях полного превращения мономеров получаются вне следующих областей состава: $0,03 < x_c^0 < 0,61$ (режим I) и $0,02 < x_c^0 < 0,63$ (режим II). Эти обстоятельства позволяют прогнозировать прозрачность сополимеров, полученных в режиме II, точно так же как и при изотермическом режиме I.

Рассчитанная по известным формулам [1, с. 244] при $r_c = 0,75$, $r_{MA} = 0,18$ и составе $x_c^0 = 0,63$ величина дисперсии $\sigma^2(1) = 5,6 \cdot 10^{-3}$ в системе МА+стирол почти совпадает с $\sigma_{kp}^2 = 5,5 \cdot 10^{-3}$ для системы ГА+стирол, что согласуется с высказанным выше предположением о близости значений критических дисперсий при синтезе различных стирол-акрилатных сополимеров. Если расширить это предположение на сополимеризацию стирола с метакриловыми мономерами, то значение $\sigma_{kp}^2 = (5,5 \pm 1) \cdot 10^{-3}$ может быть использовано при прогнозировании прозрачности терполимера стирол+МА+ММА.

Для доказательств того, что причиною микрофазового расслоения сополимеров стирол+ГА и стирол+МА в области их непрозрачности является большая композиционная неоднородность, были приготовлены образцы этих сополимеров тех же составов, но полученные при малых ($< 10\%$) конверсиях мономеров с последующей отгонкой последних. Синтезированные таким способом сополимеры, имеющие дисперсию приблизительно на один-два порядка меньшую, чем у продуктов полной полимеризации $p=1$ того же состава, все являются прозрачными.

Для прогнозирования теплостойкости терполимеров по формуле (1) необходимо знать температуры стеклования гомополимеров T_{ii} и регулярно чередующихся бинарных сополимеров T_{ij} . Значения последних известны для целого ряда систем [15, 16], где получены в присутствии комплексообразователей сополимеры со строгим порядком чередования звеньев в их цепях. В тех случаях, когда такие сополимеры синтезировать не удается, значения T_{ij} можно определить по известной методике [17] из экспериментальных данных по зависимости T_c каждого из полученных при малых конверсиях двойных сополимеров ($M_i + M_j$) от состава x_i , $x_j = 1 - x_i$ мономерной смеси. Для этого при различных его значениях следует по известным простым формулам [1, с. 245]

$$\begin{aligned} P(M_iM_i) &= r_{ii}x_i^2/\Delta, \quad P(M_iM_j) = r_{ij}x_i^2/\Delta \\ P(M_jM_j) &= 2x_jx_i/\Delta \\ \Delta &= r_{ij}x_i^2 + r_{ji}x_j^2 + 2x_ix_j \end{aligned} \quad (4)$$

предварительно рассчитать доли всех диад в бинарном сополимере мономеров M_i и M_j , а затем построить зависимость величины $Y = T_c - T_{ii}P(M_iM_i) - T_{jj}P(M_jM_j)$ от вероятности гетеродиады $P(M_iM_j)$. В случае справедливости при $m=2$ соотношения (1) эта зависимость должна представляться проходящей через начало координат прямой линией, тангенс угла наклона которой равен искомой величине T_{ij} . Этот же способ нахождения T_{ij} может быть использован для бинарных сополимеров, полученных при полной конверсии $p=1$. В этом случае, однако, доли диад вычисляются путем усреднения формул (4) по всем конверсиям [1, с. 248].

Результаты применения указанной методики к некоторым бинарным сополимерам представлены на рис. 4. Найденные таким способом температу-

ры стеклования (в градусах Цельсия) всех гомополимеров и чередующихся бинарных сополимеров, необходимые для прогнозирования с помощью формулы (1) T_c терполимера стирол+МА+ГА, равны.

$$T_{11}=79, T_{22}=6, T_{33}=-68, T_{12}=53, T_{13}=-27, T_{23}=-58 \quad (5)$$

Аналогичный набор параметров для терполимера стирол+МА+ММА

$$T_{11}=79, T_{22}=6, T_{33}=103, T_{12}=53, T_{13}=91, T_{23}=62 \quad (6)$$

Найденные нами экспериментальные значения 6, -68 и 103° температуры стеклования гомополимеров ПМА, ПГА и ПММА достаточно хорошо соответствуют литературным данным 7, -60 и 105° [18]. Для ПС значение 79° несколько меньше величин, обычно проводимых в литературе, хотя известны некоторые образцы ПС, температура стеклования которых близка к 80°. Взятая нами из работы [16] величина $T_{12}=53$, как мы убедились, достаточно хорошо описывает наш эксперимент. Однако полученная из данных рис. 4 температура стеклования чередующегося сополимера стирол+ГА оказывается на 11° ниже значения, приведенного в работе [16]. Среди остальных параметров T_{ij} в наборах (5), (6) только для сополимера стирол+ММА мы воспользовались литературным значением 91° [15], а другие два -58 и 62°, относящиеся к сополимеризации МА с ГА и с ММА, нашли с помощью указанной выше методики.

Прогнозирование свойств тройных сополимеров. Качественные предсказания об областях прозрачности этих сополимеров могут быть сделаны на основе динамической теории многокомпонентной сополимеризации [1, раздел 9.3] исходя из значений относительных активностей без использования ЭВМ. Согласно общей классификационной таблице [1, с. 275], обе исследуемые трехкомпонентные системы (2) и (3) относятся к виду 9, который подробно проанализирован [1, с. 276] именно на примере терполимера стирол+МА+ММА. Системы этого вида характеризуются парой двойных и одним тройным азеотропами, через которые проходит особыя траектория, разделяющая треугольник начальных составов на две неравные области. В меньшей из них, содержащей гомополимер стирола M_1 , в ходе сополимеризации происходит обогащение реакционной смеси стиролом, а в большей — обогащение мономером M_3 . Поскольку в обеих системах (2) и (3) выполняются неравенства $r_{12}>0,5$ и $r_{13}>0,5$, то левый угол треугольника Гиббса — Розебома для них является регулярным устойчивым азеотропом, и, следовательно, в меньшей из областей составов должны образовываться прозрачные терполимеры стирол+МА+ГА и стирол+МА+ММА.

Действительно, как видно из рис. 5 и 6, именно такие терполимеры получаются при преобладании в них стирольного компонента. Второй устойчивый азеотроп, расположенный в верхнем углу треугольника, является сингулярным по стиролу в системе стирол+МА+ГА ($r_{31}<0,5$), но занимает промежуточное значение по этому признаку в системе стирол+МА+ММА ($r_{31}=0,5$). Поэтому можно ожидать в большей из двух областей составов образования непрозрачных продуктов в первой системе и частично прозрачных во второй. Эти качественные выводы на самом деле подтверждаются экспериментальными данными, приведенными на рис. 5 и 6.

Для более детального прогнозирования прозрачности тройных сополимеров нужно по известным формулам [1, раздел 9.3] рассчитать дисперсию σ_i^2 композиционного распределения по определяющему мономеру M_1 во всей области составов треугольника Гиббса — Розебома. В тех его точках, где эта дисперсия превысит свое критическое значение σ_{kp}^2 , следует ожидать получения непрозрачных терполимеров. Результаты расчета указанной дисперсии для обеих изучаемых трехкомпонентных систем исходя из их относительных активностей (2) и (3) представлены на рис. 5 и 6. Теоретический подход предсказывает образование прозрачных терполимеров в тех точках треугольников, цифры над которыми на этих рисунках меньше найденного нами значения $\sigma_{kp}^2 \cdot 10^3 = 5,5$. Эффективность такого

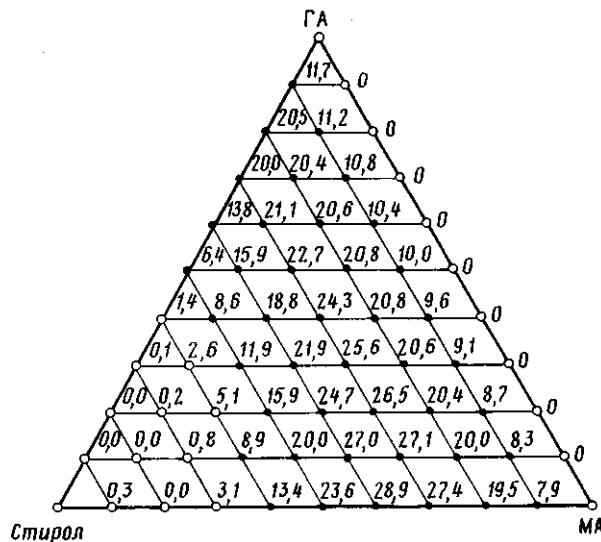


Рис. 5. Треугольник Гиббса – Розебома для весового состава тройного сополимера стирол+МА+ГА, полученного в режиме II при полной конверсии. Светлые и темные точки отвечают соответственно прозрачному и непрозрачному терполимеру, а цифры над кружками указывают теоретические значения дисперсии $\sigma_1^2(1) \cdot 10^3$

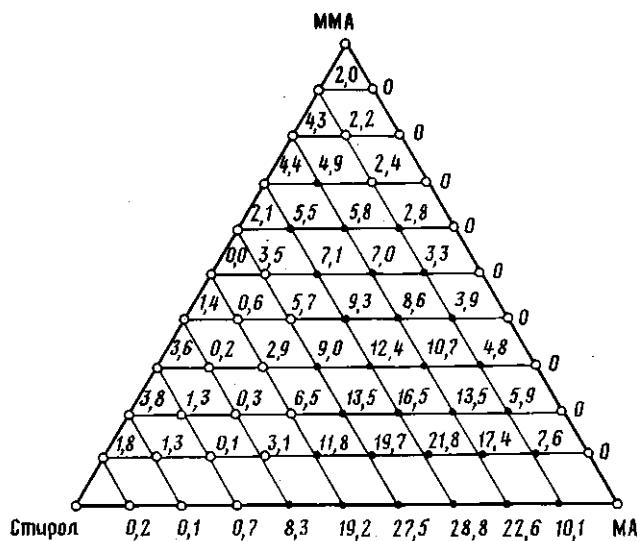


Рис. 6. Треугольник Гиббса – Розебома для мольного состава тройного сополимера стирол+МА+ММА, аналогичный приведенному на рис. 5

предсказания ясно видна из рис. 5 и 6, где практически всем светлым кружкам отвечают цифры меньшие 5,5.

Прогнозирование температуры стеклования терполимеров стирол+МА+ГА и стирол+МА+ММА проводили по формуле (1), подставляя в нее соответственно наборы параметров (5) и (6). Расчет входящих в формулу (1) долей диад осуществлялся усреднением [1, с. 248] их мгновенных значений (4) по всем конверсиям p от 0 до 1. Представленные в таблице расчетные значения T_c^T , как можно заметить, предсказывают температуры стеклования тройных сополимеров с точностью до нескольких градусов. Такая точность вполне удовлетворительна, учитывая погрешности используемых экспериментальных методик и широкий диапазон изменения T_c с составом изучаемых сополимеров, который, например, для первого из них составляет $\sim 150^\circ$.

Теоретические T_c^T и экспериментальные T_c^3 значения температуры стеклования прозрачных двойных и тройных сополимеров различного состава, полученных при полной конверсии

Стирол + МА + ГА					Стирол + МА + ММА				
x_1^0	\tilde{x}_1^0	x_2^0	T_c^T	T_c^3	x_1^0	x_2^0	x_3^0	T_c^T	T_c^3
0	0,1	0,9	-63	-59	0	0,1	0,9	95	92
0	0,2	0,8	-56	-53	0	0,2	0,8	86	84
0	0,3	0,7	-48	-45	0	0,5	0,5	58	57
0	0,4	0,6	-40	-38	0	0,8	0,2	28	28
0	0,5	0,5	-31	-31	0,2	0	0,8	98	96
0	0,6	0,4	-23	-22	0,4	0	0,6	93	90
0	0,7	0,3	-15	-16	0,6	0	0,4	89	88
0	0,8	0,2	-8	-8	0,9	0,1	0	74	74
0	0,9	0,1	-1	+2	0,1	0,1	0,8	92	90
0,6	0	0,4	20	20	0,1	0,2	0,7	84	82
0,7	0	0,3	36	35	0,5	0,1	0,4	83	82
0,8	0	0,2	51	50	0,6	0,2	0,2	73	72
0,9	0	0,1	66	65	0,6	0,3	0,1	65	63
0,7	0,3	0	60	55	0,4	0,1	0,5	85	84
0,8	0,2	0	67	63	0,6	0,1	0,3	81	80
0,9	0,1	0	73	70	0,7	0,1	0,2	78	75
0,6	0,1	0,3	30	30	0,8	0,1	0,1	76	81
0,6	0,2	0,2	39	34	0,4	0,2	0,4	77	74
0,7	0,1	0,2	45	42	0,5	0,2	0,3	75	74
0,7	0,2	0,1	53	54	0,7	0,2	0,1	71	70
0,8	0,1	0,1	59	59	0,5	0,3	0,2	67	63

Примечание. x_i^0 и \tilde{x}_i^0 — числовая и весовая доли звеньев M_i в терполимере.

В заключение авторы выражают благодарность В. А. Ефремову за проведение численных расчетов на ЭВМ, З. А. Тихоновой за определение констант сополимеризации МА с ГА, Л. А. Царевой за помощь при получении ИК-спектров и Л. Б. Строганову за консультацию при обработке данных ЯМР. Авторы благодарят также В. А. Кабанова, В. В. Гузеева, В. П. Зубова, Ю. Д. Семчикова, А. И. Дьячкова за полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М., 1978. 367 с.
2. Козлов П. В. Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 7. С. 1784.
3. Uematsu I., Honda K. // Reports Progr. Polymer Phys. Japan. 1965. V. 8. P. 111.
4. Balachandar M., Balakrishnan M., Kontadaraman H. // Makromolek. Chem. 1983. B. 184. № 2. S. 443.
5. Брун Е. Б. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ГосНИИхлорпроект, 1981. 230 с.
6. Wittmer P. // Angew. Makromolek. Chemie. 1974. B. 39. № 1. S. 35.
7. Braun D., Disselhoff G. // Polymer. 1977. V. 18. № 9. P. 963.
8. Disselhoff G. // Polymer. 1978. V. 19. № 1. P. 111.
9. Alfrey T., Lewis C. // J. Polymer Sci. 1949. V. 4. № 2. P. 221.
10. Suzuki M., Miyama H., Fujimoto S. // J. Polymer Sci. 1958. V. 31. P. 212.
11. Торопцева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л., 1972. С. 66.
12. Кесслер И. Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе. М., 1964. С. 114.
13. Алфрей Т., Борнер Д., Марк Г. Сополимеризация. М. 1953. 265 с.
14. Greenley R. Z. // J. Macromolec. Sci. Chem. 1980. V. 14. № 4. P. 445.
15. Hirooka M., Kato T. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1974. V. 12. № 1. P. 31.
16. Тихонова З. А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Дзержинск: НИИ химии и технологии полимеров им. В. А. Карагина, 1978. 32 с.
17. San Roman J., Madruga E. L., Guzman J. // Polymer Commun. 1984. V. 25. № 12. P. 373.
18. Вам-Кревелин Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. С. 116. Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию 5.VIII.1987

**ON THE POSSIBILITY OF PREDICTION OF SOME PROPERTIES
OF TERPOLYMERS ON THE STAGE OF THEIR SYNTHESIS**
Kuchanov S. I., Orlova Z. V., Kosheleva A. F., Gorelov Yu. P.

S u m m a r y

Possibilities to use the general approach for the prediction of transparency and T_g of multicomponent copolymers from the data about binary systems are shown for two terpolymers of styrene with acrylic and methacrylic monomers.