

1730, 1380 и 720 см<sup>-1</sup> (имидная группа), 1360–1320 и 1180–1140 см<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub> сульфамидной группы). Найдено, %: C 66,13; 65,73; H 3,94; 3,4; N 6,78; 6,46; S 7,85; 6,38. С<sub>44</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 65,33; H 3,99; N 6,93; S 7,93.

Таким же путем синтезированы полисульфамидоамиокислоты и соответствующие полисульфамидоимиды из других дисульфохлоридов и диаминов с количественными выходами. Результаты опытов приведены в таблице.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Imai I., Okunoyama O. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1973. V. 11. № 3. P. 611.
2. Ray A., Bhattacharya V. K., Rao Y. V., Maiti Sukumar // Europ. Polymer J. 1983. V. 19. № 12. P. 1195.
3. Соколов Л. Б., Наумов В. С., Логунова В. И. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 8. С. 1610.
4. Jones L. W., Whalen H. F. // J. Amer. Chem. Soc. 1925. V. 47. № 7. P. 1343.
5. Bower G. M., Frost L. W. // J. Polymer Sci. A. 1963. V. 1. № 10. P. 3135.
6. Мельникова Е. П., Тагиев Б. А., Ванишнейдт А. А. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 6. С. 1209.
7. Imai I., Okunoyama O. // J. Polymer Sci. A-1. 1972. V. 10. № 8. P. 2257.
8. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., 1976. 541 с.
9. Органикум. Т. 2. М., 1979. 442 с.
10. Choufaer M. H. // J. Rec. Trav. Chim. 1929. V. 48. № 6. P. 1075.
11. Кирсанов А. В., Кирсанова Н. Г. Журн. орган. химии. 1959. Т. 29. № 8. С. 1774.

Институт хлорорганического  
синтеза АН АзССР

Поступила в редакцию  
4.IV.1988

УДК 541.64 : 547 (538.141+39)

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА С АКРИЛОНИТРИЛОМ И N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

Егорочкин Г. А., Семчиков Ю. Д., Смирнова Л. А.,  
Князева Т. Е., Тихонова З. А., Калякин Н. В.,  
Свешникова Т. Г.

К настоящему времени для большого числа мономерных пар установлена зависимость состава сополимера начальной стадии превращения от его ММ при гомогенной радикальной сополимеризации [1]. Сделано предположение и показано экспериментально [2], что физическая сущность обнаруженного явления заключается в избирательной сорбции одного из мономеров полимерным клубком. Однако до сих пор отсутствует термодинамическая интерпретация явления, которая позволила бы ответить на вопрос, почему макромолекулярные клубки сорбируют тот или иной мономер. В настоящей работе делается попытка такой интерпретации на основе сравнительного анализа данных по сополимеризации и термодинамическому сродству сополимеров к сомономерам.

Изучали радикальную сополимеризацию стирола с акрилонитрилом (I) и N-винылпирролидона с винилацетатом (II), определены энталпии растворения  $\Delta H$  и вторые вириальные коэффициенты  $A_2$  в системах раствор сополимера I и сополимера II в смеси собственных мономеров.

Сополимеризацию системы I проводили до конверсии 5–7% при 313 К, системы II – при 343 К. Сополимеры очищали трехкратным переосаждением и сушили до постоянного веса под вакуумом при 313 К. Сополимеры фракционировали методом дробного осаждения из 1%-ного раствора [1]. ММ фракций определяли по характеристической вязкости в МЭК на вискозиметре Уббелоде и методом осмометрии. Энталпии растворения фракций сополимеров I ( $M_n=12 \cdot 10^4$ ) и II ( $M_n=4,5 \cdot 10^4$ ) в смеси соответственно стирол – акрилонитрил и винилпирролидон – винилацетат измеряли при 298 К в адиабатическом калориметре конструкции Скуратова [3]. Для

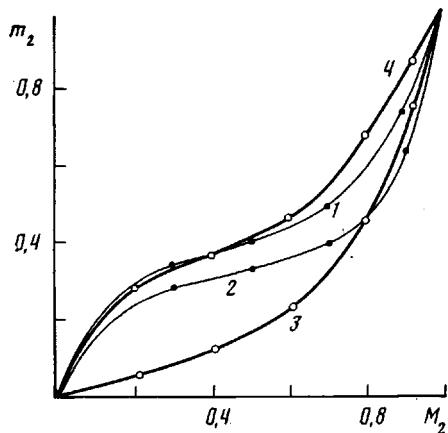


Рис. 1

Рис. 1. Кривые состава сополимеров: 1, 2 – стирол – акрилонитрил, [ДЦК]=5 (1) и 200 моль/м<sup>3</sup> (2), 313 К; 3, 4 – винилпирролидон – винилацетат, [ДАК]=5 (3) и 100 моль/м<sup>3</sup> (4), 343 К.  $M_2$ ,  $m_2$  – содержание акрилонитрила или винилацетата в мономерной смеси и их звеньев в сополимере соответственно. ДЦК – дициклогексилпероксидикарбонат

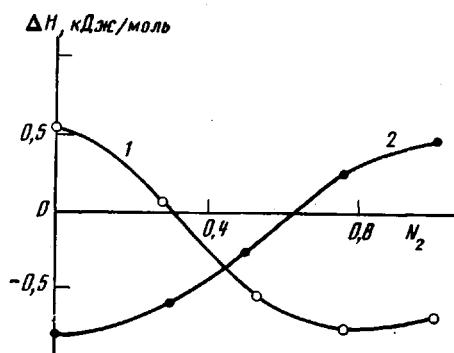


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость стандартной энталпии растворения  $\Delta H$  сополимеров I (1) и II (2) от состава мономерной смеси.  $N_2$  – мольная доля стирола или винилацетата

измерения осмотического давления растворов сополимеров применяли осмометр Хелфица в модификации, описанной в работе [4], с мембранными марки «Membranfiltergesellschaft» (диаметр пор  $5 \cdot 10^{-6}$  м и  $M_{kp}=1 \cdot 10^4$ ).

Характеристики выбранных для определения  $A_2$  фракций сополимеров, величины  $A_2$  и кривые состава сополимеров I и II приведены в табл. 1 и на рис. 1. В табл. 1 представлены данные для фракций, полученных из сополимеров разного состава; фракции подбирали таким образом, чтобы они отличались лишь одним параметром, а именно ММ. В табл. 2 содержатся характеристики фракций, полученных из одного сополимера. В данном случае фракции различаются как по составу, так и по ММ, что является еще одним доказательством наличия связи между этими характеристиками у сополимеров начальной конверсии.

Из рис. 1 видно существенное изменение состава сополимера с концентрацией инициатора, что объясняется связью между составом и ММ сополимера [1]. Следовательно, обе системы принадлежат к числу не подчиняющихся классической схеме сополимеризации. На рис. 2 представлены

Таблица 1

Состав  $m_2$ , молекулярная масса  $\bar{M}_n$  и  $A_2$  фракций сополимера I ( $m_2$ ,  $M_2$  – мольные доли акрилонитрила)

$m_2$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$A_2 \cdot 10^3$ , м³·моль/кг²
0,40	77	1,20
0,41	382	0,67
0,41	842	0,55
0,40	1076	0,36

Таблица 2

Состав  $m_2$ , молекулярная масса  $\bar{M}_n$  и  $A_2$  фракций сополимера II ( $m_2$ ,  $M_2$  – мольные доли винилацетата)

$m_2$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$A_2 \cdot 10^3$ , м³·моль/кг²
0,35	61	-1,11
0,29	126	-0,43
0,19	148	-0,06
0,14	631	0,11

\*  $A_2$  определяли в мономерной смеси при  $M_2=0,5$

\*  $A_2$  определяли в мономерной смеси при  $M_2=0,3$

данные об энталпиях растворения двух фракций сополимеров I и II в смесях своих мономеров. Видно, что как акрилонитрил, так и винилацетат являются худшими по сравнению со стиролом и винилпирролидоном растворителями сополимеров I и II соответственно:  $\Delta H > 0$  при растворении указанных сополимеров в акрилонитриле и винилацетате. Стирол и винилпирролидон растворяют сополимеры с экзотермическим эффектом и, следовательно, являются лучшими растворителями.

Оценка термодинамического качества мономерных смесей как растворителей образующихся сополимеров выявила следующие особенности: в обоих случаях зависимость  $A_2$  от ММ сополимера (табл. 1, 2) свидетельствует о приближении систем сополимер — мономер 1 — мономер 2 при  $M \rightarrow \infty$  к  $\theta$ -условиям ( $A_2 \rightarrow 0$ ). Однако эти системы принципиально различны: мономерная смесь для низкомолекулярного сополимера I служит хорошим растворителем ( $A_2 > 0$ ), а для низкомолекулярного сополимера II — плохим ( $A_2 < 0$ ). При увеличении ММ для системы I наблюдается переход от хорошего к  $\theta$ -растворителю, для системы II — от плохого к  $\theta$ .

Противоположная зависимость  $A_2$  от ММ находит отражение в синтезе — изменение состава сополимеров с ростом ММ имеет обратный характер: при сополимеризации стирола с акрилонитрилом увеличение ММ приводит к повышению содержания в сополимере звеньев плохого растворителя — акрилонитрила (рис. 1, кривые 1, 2; кривая 1 — состав сополимера больших ММ). В системе II с ростом ММ увеличивается содержание в сополимере винилпирролидона — лучшего растворителя (рис. 1, кривые 3, 4; кривая 3 — состав сополимера больших ММ).

Таким образом, обе системы с ростом ММ предпочтительно сорбируют тот компонент, который формирует внутри клубка смесь, близкую к  $\theta$ -составу (в первом случае акрилонитрил, во втором — винилпирролидон), и именно этим мономером обогащается сополимер при увеличении его ММ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Семчиков Ю. Д., Смирнова Л. А., Булгакова С. А., Шерстяных В. И., Князева Т. Е., Славницкая Н. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 3. С. 220.
3. Николаев П. Н., Рабинович И. Б. // Тр. по химии и хим. технологии: Межвуз. сб. Вып. 2. Горький, 1961. С. 242.
4. Гильман И. С., Роговин З. А. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 4. С. 619.

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

Поступила в редакцию  
6.IV.1988

УДК 541.64 : 542.954

#### СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА НЕКОТОРЫХ ПОЛУЛЕСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Котон М. М., Лайус Л. А., Щербакова Л. М.,  
Федорова Г. Н.

При взаимодействии диангидридов тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами, как известно, образуются полиимиды (полиаримиды), а с ароматическими тетраминами — полностью лестничные полиимидоазопирролоны (пирроны) [1]. Наименее изучено взаимодействие диангидридов тетракарбоновых кислот с ароматическими триамиинами, когда образуются полулестничные полимеры, содержащие имидные и пирроновые