

**ПАРАМЕТРЫ РАСТВОРИМОСТИ И ОСОБЕННОСТИ
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ РЯДА МОНОМЕРНЫХ СМЕСЕЙ**

Егорочкин Г. А., Смирнова Л. А., Семчиков Ю. Д., Тихонова З. А.

К настоящему времени для большого числа мономерных пар при гомогенной радикальной сополимеризации на начальных конверсиях найден эффект зависимости состава сополимера от его ММ, не предсказываемый классической теорией радикальной сополимеризации [1]. При этом было показано, что причина существования указанного эффекта — избирательная сорбция одного из компонентов бинарной смеси мономеров полимерным клубком, величина которой зависит от ММ и обусловлена различием в термодинамическом качестве мономерных смесей разного состава как растворителя образующегося сополимера. Для безэффективных систем мономерная смесь является хорошим растворителем сополимеров различной ММ [2].

Однако до настоящего времени остается открытым вопрос о предсказании отклонений от классической схемы сополимеризации, поскольку термодинамические свойства смесей мономеров и растворов соответствующих сополимеров в них практически не изучались. Представляется перспективным для этих целей использовать параметр растворимости Гильдебранда δ , применяемый для прогнозирования растворимости полимеров в различных растворителях, границ термодинамической устойчивости растворов полимеров, совместности полимеров и т. п. [3]. При таком подходе прежде всего необходимо сопоставить параметры растворимости мономерных смесей с результатами сополимеризации.

Цель работы — оценка возможности предсказания характера сополимеризации мономерных смесей на основе их параметров растворимости $\delta_{1,2}$.

Для оценки значений $\delta_{1,2}$ мономерных смесей использовали следующее уравнение [4], основанное на выполненном Вревским [5] анализе взаимосвязи теплоты испарения бинарной смеси с ее составом:

$$\delta_{1,2} = \sqrt{\frac{y_1 V_1 \delta_1^2 + (1 - y_1) V_2 \delta_2^2 + \frac{d\Delta h}{dx_1} (y_1 - x_1) - \Delta h}{V_{1,2}}}, \quad (1)$$

где x_1 и y_1 — мольные доли компонента 1 в растворе и паре соответственно; V_1 и V_2 — мольные объемы компонентов, $V_{1,2}$ — мольный объем смеси; δ_1 , δ_2 и $\delta_{1,2}$ — параметры растворимости компонентов 1 и 2 и их смеси соответственно; Δh — энталпия смешения x_1 моля компонента 1 с $(1-x_1)$ моля компонента 2. Для индивидуального вещества

$$\delta^2 = \frac{\Delta H - RT}{V}, \quad (2)$$

где ΔH — скрытая теплота испарения, V — мольный объем, R — универсальная газовая постоянная, T — температура.

В четырех бинарных мономерных системах: винилацетат (ВА) N-ваниллипирролидон (ВП) (I); акрилонитрил — стирол (II); стирол — бутилметакрилат (БМА) (III); метилметакрилат (ММА) — стирол (IV) — при 298 К изучено равновесие жидкость — пар, энталпии смешения во всем диапазоне составов (методика эксперимента аналогична описанной в работах [6, 7]), измерены плотности и рассчитаны мольные объемы указанных смесей и индивидуальных веществ. Из наших данных о давлениях паров компонентов и величинах мольных объемов по методике [8]

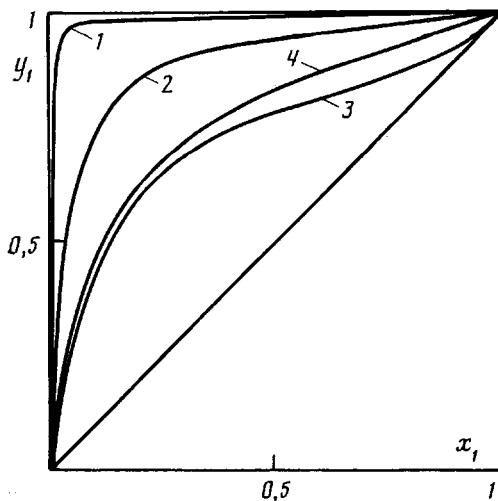


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость состава пара y_1 от состава жидкости x_1 (мольные доли первого компонента) в системах I (1), II (2), III (3) и IV (4)

Рис. 2. Влияние состава бинарных смесей I (1), II (2), III (3) и IV (4) на их мольную теплоту смешения

Рис. 3. Зависимость $\delta_{1,2}$ от состава смеси в системах I (1), II (2), III (3) и IV (4)

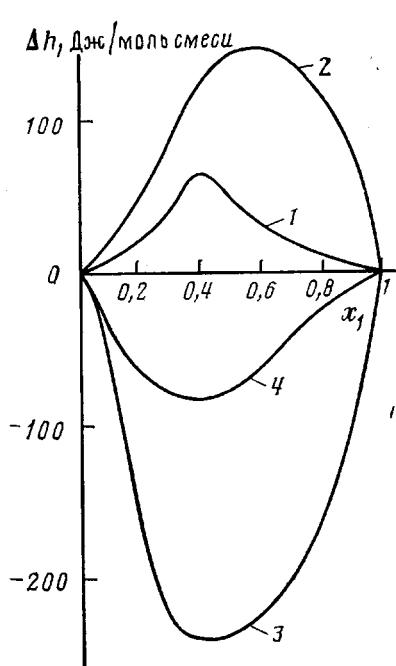


Рис. 2

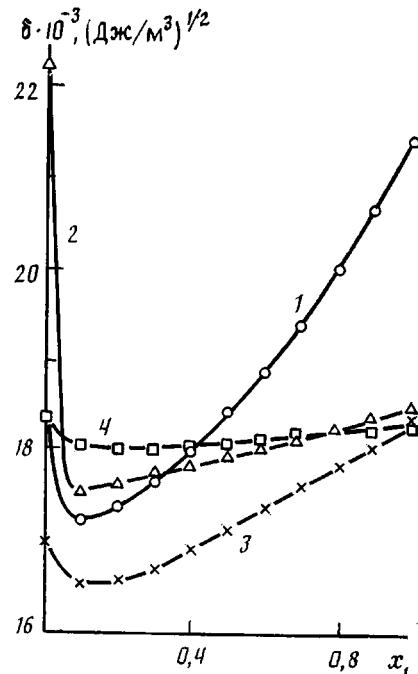


Рис. 3

рассчитаны ΔH и затем по уравнению (2) найдены параметры растворимости индивидуальных мономеров (табл. 1). Данные о равновесии жидкость – пар в изученных системах представлены на рис. 1. Зависимость Δh (Дж/моль смеси) от состава (рис. 2) аппроксимировали уравнением вида

$$\Delta h = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_1^2, \quad (3)$$

производную $d\Delta h/dx_1$ находили дифференцированием уравнения (3)

$$\frac{d\Delta h}{dx_1} = a_1 + 2a_2 x_1 \quad (4)$$

Таблица 1

Некоторые физико-химические характеристики исследованных мономеров при 298 К

Мономер	ρ , кг/м ³	$V \cdot 10^6$, м ³ /моль	ΔH , кДж/моль	$\delta \cdot 10^{-3}$, (Дж/м ³) ^{1/2}
АН	800,4	66,29	32,825	21,40
БМА	894,1	159,58	48,500	16,98
ВА	926,0	92,97	34,051	18,43
ММА	937,6	106,78	38,162	18,35
ВП	1039,0	105,02	54,408	22,24
Стирол	902,0	115,46	41,367	18,27

Таблица 2

Значения коэффициентов в уравнениях (4) и (5) при 298 К

Система	a_1	a_2	b_0	b_1	b_2
I	172,9790	-184,6154	1039,0	-73,000	-39,9990
II	610,4312	-558,1585	902,0	-33,146	-68,4310
III	-276,3730	305,8275	891,1	12,543	-1,6389
IV	-1006,3098	998,9447	902,0	34,105	1,4859

Таблица 3

**Связь особенностей сополимеризации мономерных смесей с отклонением их $\delta_{1,2}$ от аддитивных значений
(Инициатор ДАК)**

Система	$\Delta\delta_{1,2}^{\max} \cdot 10^{-3}$, (Дж/м ³) ^{1/2}	$\frac{\Delta S}{S} \cdot 100$, %	Концентрация инициатора *, моль/л
I	3,85	20	1; 0,1
II	1,45	9	5; 0,2 **
III	0,70	5	5; 0,1
IV	0,30	0	5; 0,1

* Соответствующие кривые состава приведены в работах [9, 10].

** Концентрация дициклогексилпероксидикарбоната.

Зависимость плотностей смесей (кг/м³) от состава описывали уравнением вида

$$\rho = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_1^2 \quad (5)$$

Значения коэффициентов в уравнениях (4) и (5) приведены в табл. 2.

Таким образом, все величины в уравнении (1) для систем I–IV определены экспериментально, при этом получаемые значения $\delta_{1,2}$ являются истинными параметрами растворимости бинарных смесей [2].

Как видно из рис. 3, близкими к аддитивным величинам $\delta_{1,2}$ обладает лишь система IV; для систем I, II и в несколько меньшей степени III характерен экстремальный ход зависимости $\delta_{1,2}=f(x_1)$ с четко выраженной точкой минимума.

Наибольшие отклонения от аддитивности $\delta_{1,2}$ в пределах каждой системы $\Delta\delta_{1,2}^{\max}$ были сопоставлены с величинами, характеризующими степень отклонения систем при сополимеризации от классической схемы Майо – Льюиса. Поскольку указанное отклонение проявляется в част-

ности, в зависимости состава сополимера от концентрации радикального инициатора [1], за меру отклонения в сополимеризации была принята величина $\Delta S/S \cdot 100$ (ΔS – площадь диаграммы состава), ограниченная двумя максимально отличными друг от друга кривыми состава А и Б; S – полная площадь диаграммы состава. Кривые состава А и Б получены при разных концентрациях инициаторов, указанных в табл. 3.

Из сопоставления данных по сополимеризации и величин параметров растворимости мономерных смесей видно, что для безэффектной системы растворяющая способность $\delta_{1,2}$ мономерной смеси практически не зависит от ее состава; эффект при сополимеризации наблюдается в тех системах, где $\delta_{1,2}$ значительно отклоняется от аддитивности; существует явная корреляция между величинами эффектов при сополимеризации и $\Delta\delta_{1,2}^{\text{макс}}$.

Из сказанного выше можно сформулировать вывод: отклонение от классической теории радикальной сополимеризации наблюдается в том случае, если $\delta_{1,2}$ мономерной смеси обнаруживает сильную неаддитивность и происходит значительное изменение (в изученных системах $(0,7-3,85) \cdot 10^3$ ($\text{Дж}/\text{м}^3$)^{1/2}) качества мономерной смеси как растворителя сополимера в зависимости от состава смеси.

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. Булгакова С. А., Шерстяных В. И., Смирнова Л. А., Семчиков Ю. Д., Князева Т. Е., Славницкая Н. Н. // Физ.-хим. основы синтеза и перераб. полимеров. Горький, 1987. С. 108.
3. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. // Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983.
4. Мизеровский Л. Н., Белова О. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1236.
5. Wrewsky M. S. // Z. Phys. Chem. A. 1929. В. 144. S. 359.
6. Зорин А. Д., Кутын А. М., Кузнецова Т. В. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 12. С. 3104.
7. Николаев П. Н., Рабинович И. Б. // Тр. по химии и хим. технология. Горький, 1961. Вып. 2. С. 242.
8. Зорин А. Д., Кутын А. М. // Получение и анализ чистых веществ. Горький, 1980. С. 46.
9. 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.
10. Смирнова Л. А., Князева Т. Е., Свешникова Т. Г., Рябов С. А., Зислина С. С., Лесникова Н. Е. // Физ.-хим. основы синтеза и перераб. полимеров. Горький, 1981. С. 13.

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

Поступила в редакцию
12.VIII.1988

УДК 541.64 : 539.3

ВЗАИМОСВЯЗЬ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ РЕЛАКСАЦИИ РАСПЛАВА ПОЛИМЕРА В ДВУМЕРНО-ИЗОМЕТРИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Ельяшевич Г. К., Карпов Е. А., Ро Е. А.

Необходимым условием получения высокопрочных материалов по методу ориентационной вытяжки [1] является формирование изотропной структуры материала, подвергаемого ориентированию. Вместе с тем получаемый при фильтрном формировании расплав не является изотропным, так как обладает определенной степенью ориентации в результате фильтрной вытяжки. Чтобы получить из такого расплава изотропную си-