

УДК 678.01:54.541.64:547:512

DOI: 10.15372/KhUR2022395

EDN: VPXCJG

Синтез и свойства оптически прозрачного полимера на основе 4-(2-карбоксициклопропил)стирола и акрилонитрила

С. Б. МАМЕДЛИ

*Институт полимерных материалов НАН Азербайджана,
Сумгаит (Азербайджан)**E-mail: seide.mamedli@yandex.ru*

(Поступила 12.11.21; после доработки 13.05.22)

Аннотация

Путем радикальной сополимеризации 4-(2-карбоксициклопропил)стирола (КЦПС) с акрилонитрилом (АН) получен и охарактеризован новый циклопропансодержащий оптически прозрачный сополимер. Исследованы структурные особенности полученного полимера и основные закономерности данного процесса, выявлены полезные свойства полученного соединения, рассмотрены возможные области их практического использования. С помощью турбидиметрического анализа установлено, что полученные полимерные продукты являются истинными сополимерами, а не смесью двух гомополимеров. Показано, что реакции сополимеризации протекают с раскрытием двойной связи винильной группы КЦПС и АН. Определены константы сополимеризации ($r_1 = 0.7$ и $r_2 = 0.15$), рассчитаны параметры Q - e по Алфрею–Прайсу ($Q_1 = 0.267$, $e_1 = -0.30$) и микроструктуры сополимера. При радикальной сополимеризации КЦПС проявляет более высокую активность в сравнении с АН. По параметрам микроструктуры сополимера КЦПС с АН выявлено, что минимальное блокирование происходит в диапазоне $M_1/M_2 \sim (50 : 50) - (25 : 75)$, где M_1 , M_2 – доли КЦПС и АН соответственно, мол. %. Выявлено, что при радикальной сополимеризации КЦПС с АН в массе получается более чистый полимер по сравнению с сополимеризацией мономеров в бензольном растворе. Для создания сополимера с наивысшим светопропусканием соотношение сомономеров КЦПС/АН должно составлять 75 : 25 мол. %. Определены физико-механические, теплофизические, оптические свойства полученного сополимера. По сравнению с полистиролом и сополимером стирола с АН синтезированный новый сополимер имеет более высокую теплостойкость, прочность на растяжение и водопоглощение. Установлено, что синтезированные образцы сополимера характеризуются хорошими светопропусканием (87 %) и оптической прозрачностью ($n_D^{20} = 1.5898$). Сополимер КЦПС с АН обладает более высоким светопропусканием и показателем преломления, чем сополимер стирола с АН. Изучена скорость изменения показателя светопропускания сополимера КЦПС с АН в зависимости от состава синтезированного полимера.

Ключевые слова: сополимеризация, полифункциональные сополимеры, оптически прозрачные сополимеры, показатель преломления, светопропускание

ВВЕДЕНИЕ

Современный уровень технического прогресса делает упор на создание оптически прозрачных полимерных материалов с набором особых свойств, отвечающих требованиям различных областей промышленности и технологии. Оптические материалы на основе поликарбоната, по-

листирола (ПС), полиметилметакрилата, полиакрилонитрила (ПАН) и их производных играют важную практическую роль и стимулируют исследования в области синтеза оптически прозрачных полимеров и сополимеров [1–6].

Одна из важнейших задач в области высокомолекулярных соединений – синтез новых полимеров оптического назначения с хорошими

физико-механическими свойствами, отвечающих определенным целевым назначениям. Создав полифункциональные реакционноспособные оптически прозрачные сополимеры и варьируя состав исходных мономеров, можно достичь желаемой цели [7–12].

Обладая высоким светопропусканием, гомополимер акрилонитрила (АН) практически не применяется из-за низкой термической стабильности и высокой вязкости расплава. Небольшое количество сополимеров АН улучшает стабильность и некоторые другие свойства красителей. Акрилонитрил, как сомономер, придает сополимерам твердость, жесткость, химическую стойкость, светостойкость, газонепроницаемость и вязкость расплава. Для термопластов, полученных с использованием АН, наиболее распространенным сомономером выступает стирол (Ст) и его производные. Полиакрилонитрил характеризуется высоким выходом углерода при термическом воздействии, гибкостью и простотой получения стабилизированных продуктов за счет образования лестничной структуры из-за полимеризации нитрильной группы [13]. Полиакрилонитрил отличается хорошей стойкостью к растворителям, химической и термической стабильностью, высокой прочностью [14]. Сополимеризация позволяет синтезировать практически неограниченное количество различных продуктов за счет вариаций состава и относительных количеств двух мономерных звеньев в сополимерном продукте [15, 16]. Сополимеры АН со Ст и его производными представляют собой прозрачные пластмассы, которые обладают высокой термостойкостью, химической стойкостью, хорошей твердостью, жесткостью, стабильностью размеров и относительно высокой прочностью на растяжение и изгиб. Для обработки таких оптически прозрачных материалов используются экструзия и литье под давлением [17].

С помощью полифункционального мономера 4-(2-карбоксициклопропил)стирола (КЦПС), сохраняющего функционально замещенное циклопропановое кольцо в реакциях радикальной полимеризации и сополимеризации, можно создавать полимерные материалы с требуемыми свойствами в зависимости от природы и количества функциональных групп. Включением карбоксильных групп в циклопропановое кольцо можно повысить стойкость полученных полимерных материалов к внешним воздействиям, а также улучшить их адгезионные и ударопрочные свойства. Функционально замещенные

циклопропилстиролы имеют высокую степень межмолекулярного взаимодействия, что улучшает механическую прочность и оптические свойства синтезированного сополимера [18, 19].

Проведенное исследование посвящено разработке и исследованию свойств оптически прозрачного сополимера на основе 4-(2-карбоксициклопропил)стирола с акрилонитрилом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полифункциональный мономер КЦПС был синтезирован согласно методике, приведенной в работе [20]. Чистота КЦПС определена методом газожидкостной хроматографии и составила 99.9 %.

Синтез сополимера на основе КЦПС с АН проводили в массе и в растворе бензола при 60 °С в присутствии динитрилазодиизомасляной кислоты (ДАК).

Сополимеризацию в массе проводили в стеклянных ампулах с двумя отводами. В каждую ампулу загружали навеску инициатора (ДАК) и необходимое количество сомономеров (КЦПС и АН). Далее ампулу охлаждали, откачивали воздух и заполняли азотом. После запаивания содержимое ампулы тщательно перемешивали и ампулу помещали в термостат при 60 °С, выдерживали в данных условиях в течение 5 ч. Затем ампулы охлаждали и вскрывали, их содержимое растворяли в ацетоне и переносили в чашку Петри. Сушку осуществляли в вакуумном шкафу при 50–55 °С до постоянной массы. Составы исходной реакционной смеси: 1) КЦПС – 9.4 г (0.05 моль), АН – 23.9 г (0.45 моль), ДАК – 0.984 г (0.006 моль); 2) КЦПС – 23.5 г (0.125 моль), АН – 19.9 г (0.375 моль), ДАК – 0.984 г (0.006 моль); 3) КЦПС – 47.0 г (0.25 моль), АН – 13.25 г (0.25 моль), ДАК – 0.984 г (0.006 моль); 4) КЦПС – 70.5 г (0.375 моль), АН – 6.65 г (0.125 моль), ДАК – 0.984 г (0.006 моль); 5) КЦПС – 84.6 г (0.45 моль), АН – 2.65 г (0.05 моль), ДАК – 0.984 г (0.006 моль).

Сополимеризацию в растворе бензола проводили также в стеклянных ампулах с двумя отводами. В стеклянную ампулу загружали необходимые количества сомономеров (КЦПС и АН), инициатора (ДАК) и 20 мл бензола. Ампулу охлаждали, откачивали воздух, заполняли азотом, запаивали и помещали в термостат.

Реакцию проводили при 60 °С в течение 5 ч. Затем ампулу охлаждали, вскрывали, содержимое переносили в мерный стакан, добавляли 50 мл бензола, осаждали метанолом, отфильтровывали и сушили в вакуумном шкафу при 50–55 °С до постоянной массы. Составы исходной реакционной смеси: 1) КЦПС – 4.7 г (0.025 моль), АН – 3.98 г (0.075 моль), ДАК – 0.196 г (0.0012 моль), бензол – 20 мл; 2) КЦПС – 9.4 г (0.05 моль), АН – 2.65 г (0.05 моль), ДАК – 0.196 г (0.0012 моль), бензол – 20 мл; 3) КЦПС – 14.1 г (0.075 моль), АН – 1.33 г (0.025 моль), ДАК – 0.196 г (0.0012 моль), бензол – 20 мл.

Методом ИК-спектрального анализа выявлена структура полимера, на основе химического и элементного анализа рассчитан состав сополимера [21].

Полученный сополимер КЦПС + АН растворяется в ацетоне, хлорированных углеводородах, диоксане и др.

ИК-спектры исходных мономеров и сополимера регистрировали с использованием ИК-Фурье спектрометра Agilent Cary 630 (Agilent Technologies, США), а спектры протонного магнитного резонанса (ПМР) – с помощью спектрометра с длительным временем выдержки Magnet System 300 MHz/54mm UltraShield (Bruker BioSpin AG, Швейцария, рабочая частота 300.18 МГц) в растворе диоксана.

Турбидиметрическое титрование проводили при 20 °С с использованием спектрофотометра КФК-2 (ЗОМЗ, Россия) по методике [22].

Параметры микроструктуры сополимера рассчитывали при помощи уравнения, приведенного в работе [23].

Показатель преломления полученного сополимера определяли с использованием рефрактометра Abbat 200 (Anton Paar, Австрия).

Спектральные коэффициенты пропускания образцов измеряли с помощью спектрофотометра СФ-46 (ЛОМО, Россия) в диапазоне длин волн 200–1000 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде всего хотелось выяснить, образуются ли гомополимеры мономеров при сополимеризации. С этой целью было проведено турбидиметрическое титрование бензольных растворов полученных сополимеров. В качестве осадителя использовали обезвоженный этиловый спирт. На дифференциальных кривых тур-

бидиметрического титрования продуктов реакции, полученных при 60 °С в течение 4 ч в присутствии ДАК, имеется только один максимум, интегральные зависимости которого соответствуют монотонно возрастающей до определенного значения функции (рис. 1). Следовательно, в процессе сополимеризации КЦПС с АН при вышеуказанных условиях гомополимеры использованных сомономеров практически не образуются.

Сравнение ИК-спектров используемых мономеров и сополимера на их основе показывает, что в отличие от смеси мономеров в спектре сополимера полосы поглощения винильных групп не обнаруживаются (рис. 2). Полосы поглощения, характеризующие валентно-деформационные колебания бензольного кольца (1600, 1580, 1500 и 1450 см^{-1}), гидроксильной (3400–3600 см^{-1}) и карбонильной групп (1720 см^{-1}) четко регистрируются в ИК-спектре сополимера. В спектре сополимера присутствуют также характерные полосы поглощения, принадлежащие $\text{C}\equiv\text{N}$ связи (2252 см^{-1}) и циклопропановому кольцу (1020–1050 см^{-1}).

В ПМР-спектрах сополимера фиксируются резонансные сигналы бензольных (6.65–7.94 м. д.) и циклопропановых (0.68–1.75 м. д.) колец, бензильного протона (2.8–3.1 м. д.) и метинового протона звена $\text{=CH(C}\equiv\text{N)}$ (2.75 м. д.).

Результаты исследования процесса сополимеризации этих мономеров показали, что реакция протекает по двойным связям сомономеров

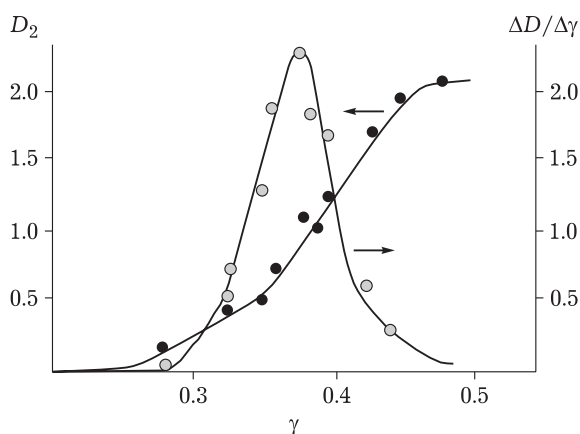


Рис. 1. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые турбидиметрического титрования сополимера КЦПС + АН. Усл. обозн.: D — оптическая плотность; ΔD — изменение оптической плотности после добавления порции осадителя; γ — объемная доля осадителя; $\Delta \gamma$ — изменение объемной доли осадителя; КЦПС — 4-(2-карбоксициклопропил)стирол; АН — акрилонитрил.

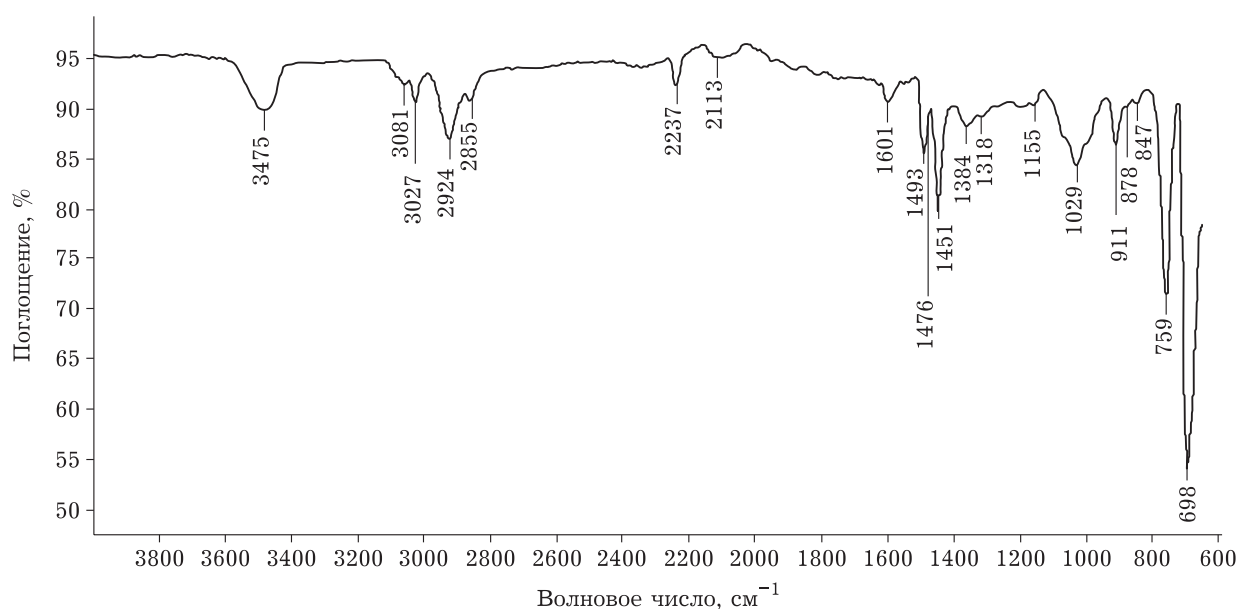


Рис. 2. ИК-спектр сополимера КЦПС + АН. Усл. обозн. см. рис. 1.

без затрагивания циклопропанового кольца, карбоксильной и нитрильной групп.

Химическая строение сополимера КЦПС + АН показано на схеме 1.

ПМР-спектры синтезированного сополимера подтверждают указанную схему радикальной бинарной сополимеризации, а также структуру сополимера.

Для выяснения зависимости состава сополимера от состава исходной смеси мономеров реакцию сополимеризации КЦПС + АН осуществляли при различных молярных соотношениях КЦПС и АН (M_1 и M_2 соответственно). Молярные доли соответствующих звеньев (m_1 и m_2) были рассчитаны по содержанию карбоксильных групп и атома азота (табл. 1). Исходя из этих результатов, были определены величины констант сополимеризации (r_1 и r_2) и параметры Q - e по Алфрею-Прайсу.

Найденные значения констант сополимеризации ($r_1 = 0.7$ и $r_2 = 0.15$), а также $r_1 \cdot r_2 = 0.7 \cdot 0.15 = 0.105$ (< 1) показывают, что КЦПС более активен в радикальной сополимеризации, чем АН, и весьма вероятно, что макро-

молекулы сополимеров КЦПС и АН, полученных в различных условиях, включают микроблоки, состоящие только из звеньев m_1 или m_2 . Поэтому на основе полученных значений констант сополимеризации r_1 и r_2 рассчитывали значения параметров микроструктуры сополимеров КЦПС + АН (табл. 2). Оценки параметров микроструктуры КЦПС + АН показывают, что минимальное блокирование происходит при соотношении M_1/M_2 в диапазоне $\sim (50 : 50) - (25 : 75)$ мол. %. При этих значениях соотношений молярных долей в исходной реакционной смеси коэффициент Харвуда (R) имеет максимальные значения, а значения параметров L_{M_1} и L_{M_2} (средняя длина блоков звеньев m_1 и m_2 соответственно) равны 1.70 и 1.15, 1.23 и 1.45 соответственно (см. табл. 2).

Следует отметить, что сополимер КЦПС + АН обладает лучшими физико-механическими и теплофизическими свойствами, чем ПС и ПАН. Недостатки ПС, такие как хрупкость и потеря прочности при старении, устраняются в сополимере КЦПС + АН. Сополимер КЦПС + АН обладает более высокой окрашиваемостью по сравнению с сополимером Ст + АН.

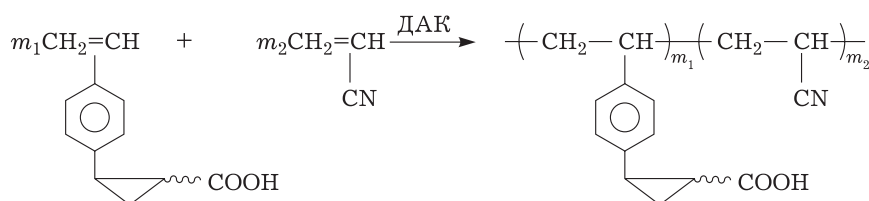


Схема 1.

ТАБЛИЦА 1

Условия проведения реакции сополимеризации КЦПС с АН и составы сополимеров (температура процесса 60 °С; инициатор – ДАК)

Состав исходной смеси, мол. %		Состав сополимера, мол. %		Содержание, %		Выход, %
M_1 (КЦПС)	M_2 (АН)	атома азота m_1 (КЦПС)	COOH-групп m_2 (АН)	атома азота	COOH-групп	
10	90	31.44	68.56	14.8	14.82	4.7
25	75	45.96	54.04	14.5	17.97	5.4
50	50	59.65	40.35	11.3	20.10	5.7
75	25	74.70	25.30	5.7	21.84	8.5
90	10	87.78	12.22	2.1	23.03	9.8

Примечания. 1. Здесь и в табл. 2, 3: КЦПС – 4-(2-карбоксциклопропил)стирол; АН – акрилонитрил; ДАК – динитрилизодиизомасляная кислота. 2. $r_1 = 0.7$; $r_2 = 0.15$; $Q_1 = 0.267$; $e_1 = -0.30$; $Q_2 = 0.60$, $e_2 = 1.20$.

Из полученных результатов (табл. 3) видно, что синтезированные сополимеры имеют улучшенные физико-механические и теплофизические свойства, что позволяет использовать их в различных композициях [24–26]. При ударах они не дают опасных осколков. Эти качества позволяют применять их при изготовлении деталей устройств оптического назначения и контактных линз. Следует отметить, что показатель преломления синтезированного сополимера ($n_D^{20} = 1.5898$) выше, чем у полиметилметакрилата (1.491), намного выше, чем у АН (1.3914), и близок к ПС (1.590). Скорее всего, это различие связано с расположением стирольных и акрилонитрильных звеньев в макромолекулярной цепи сополимера и наличием в звеньях макромолекулы циклопропанового кольца, а также карбонильного и $C \equiv N$ фрагментов.

Показано, что поли-КЦПС сохраняет прозрачность при выдержке 2 ч вплоть до 100 °С.

Полимеризацию КЦПС + АН проводили в массе и одновременно в бензольном растворе.

ТАБЛИЦА 2

Средняя длина блоков звеньев КЦПС и АН в составах сополимеров

Состав сополимеров, мол. %		Микроструктура		
m_1 (КЦПС)	m_2 (АН)	L_{M_1} (КЦПС)	L_{M_2} (АН)	R
31.44	68.56	1.08	2.35	58.34
45.96	54.04	1.23	1.45	74.62
59.65	40.35	1.70	1.15	70.17
74.70	25.30	3.10	1.05	48.19
87.78	12.22	7.30	1.02	24.04

Примечания. 1. R – коэффициент Харвуда; L_{M_1} и L_{M_2} – средняя длина блоков звеньев m_1 и m_2 соответственно. 2. Обозн. см. табл. 1.

Полимеризация в массе позволяет получить материал с высокой чистотой, т. е. не содержащий примесей. Выявлено, что для предотвращения окрашивания сополимеров в процессе переработки сополимеризацию целесообразно проводить в присутствии стабилизаторов П-23, Стафор-10 или их смесей [27].

ТАБЛИЦА 3

Сравнение свойств сополимера, полученного на основе КЦПС + АН, с другими полимерами

Показатель	Полимер на основе			
	КЦПС + АН	КЦПС	Ст	Ст + АН
Плотность, г/см ³	1.07	1.22	1.07	1.06–1.08
Показатель преломления, n_D^{20}	1.5898	1.5870	1.590	1.567
Теплостойкость по Вика, °С	128	134	103	98–120
Твердость по Бринеллю, кг/мм ²	21.8	23.4	14	–
Удельная ударная вязкость по Изоду, Дж/м	18.0–21	21.0	18	18–20
Предел прочности при растяжении, МПа	65–90	51.07	39.0	63–84
Адгезионная прочность, МПа	4.95	9.6	–	–
Водопоглощение за 24 ч, %	0.08	0.09	0.1	0.2–0.3

Примечания. 1. Обозн. см. табл. 1. 2. Ст – стирол. 3. Прочерк – не определяли.

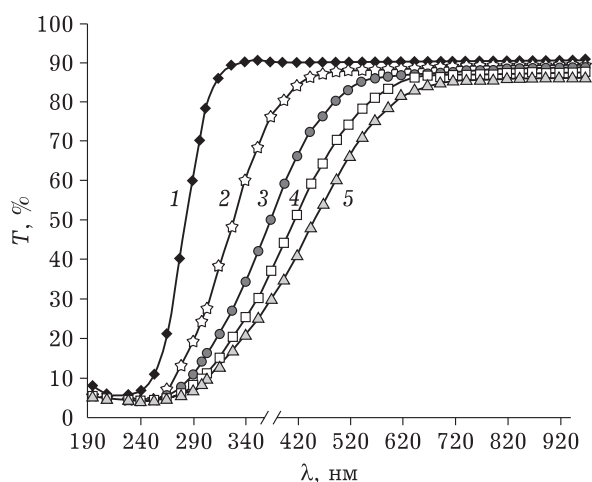


Рис. 3. Светопропускание сополимера КЦПС + АН. Соотношение КЦПС/АН, мол. %: 10 : 90 (1); 25 : 75 (2); 50 : 50 (3); 75 : 25 (4); 90 : 10 (5). Усл. обозн. см. рис. 1.

После сушки при 55 °С различные образцы полученного сополимера несколько отличались по оттенку цвета, тогда как сополимеры стирола с АН становились желтыми после нагревания. Степень обесцвечивания обратно пропорциональна доле АН в сополимере. Лучшее соотношение мономеров в исходной смеси для создания сополимера с наивысшим светопропусканием – КЦПС/АН = 75 : 25 мол. %. Такой же результат получен для сополимера стирола с АН. При более низком содержании АН наблюдается образование гомополимера Ст, приводящее к помутнению сополимера, а при более высоком содержании АН происходит окрашивание сополимера. Цвет продукта обусловлен образованием конъюгированных хромофорных связей ($C=N$).

Следует отметить, что при получении сополимера КЦПС + АН оптического назначения степень чистоты исходных мономеров должна быть не ниже 99.8 % (для Ст) и не ниже 99.5 % (для АН).

Прозрачность (светопропускание в видимой части спектра) поли-КЦПС составляет 90–95 % и мало зависит от толщины образца до 6–8 мм. При относительно высоких толщинах происходит частичное ухудшение оптических свойств, что характерно для всех известных прозрачных полимеров. Полимеры на основе КЦПС по влагостойкости не уступают ПС и сополимеру Ст с АН.

Обнаружено, что полученный сополимер имеет высокую степень светопропускания (87 %).

Исследована зависимость показателя светопропускания КЦПС + АН от состава синтезированного полимера (рис. 3).

Отличительной особенностью сополимера являются его хорошие физико-механические и адгезионные свойства. Контролируя молярное соотношение мономеров в полимере, можно получить полимерный материал с целевым набором свойств. Например, сополимер КЦПС + АН не образует опасных трещин при ударе. Такой материал может быть использован при изготовлении сложных полимерных деталей и контактных линз, в оптике.

Таким образом, синтезированы сополимеры с высокой оптической прозрачностью и светопропускаемыми свойствами. Бинарные сополимеры на основе КЦПС и АН могут быть использованы в оптической инженерии в качестве оптически прозрачных полимерных материалов при производстве устройств с соответствующими свойствами и оборудования различного назначения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена радикальная сополимеризация 4-(2-карбоксициклопропил)стирола с акрилонитрилом. Определены константы сополимеризации ($r_1 = 0.7$, $r_2 = 0.15$), рассчитаны параметры $Q-e$ по Алфрею–Прайсу ($Q_1 = 0.267$, $e_1 = -0.30$) и микроструктура сополимеров.

Выявлено, что полученный сополимер обладает высокой оптической прозрачностью ($n_D^{20} = 1.5898$) и может использоваться в качестве оптически прозрачного полимера в оптике. Светопропускание синтезированного сополимера равно 87 %. Разработаны условия получения оптически прозрачного материала с требуемыми физико-химическими характеристиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Серова В. Н. Оптические и другие материалы на основе прозрачных полимеров. Казань: КГТУ, 2010. С. 540.
- 2 Круль Л. П., Якимцова Л. Б., Егорова Е. Л., Матусевич Ю. И., Поликарпов А. П. Теплостойкость и термоокислительная стабильность сополимеров метилметакрилата с метакриловой кислотой и метакриламидом // Журн. приклад. химии. 2011. Т. 84, № 5. С. 830–837.
- 3 Scharfe B., Lehmann S., Gerdes T., Brüggemann D. Optical and mechanical properties of highly transparent glass-flake composites // J. Compos. Sci. 2019. Vol. 3, No. 4. Art. 101.
- 4 Serova V. N., Semashko V. V., Chirkov V. V., Arkhireev V. P. Metalcontaining methylmethacrylate copolymers and optical materials on their base // Proceedings of Int. Conf. "Polymeric Materials 98. Processing Application Recycling", Merseburg, 1998. Vol. 1. P. 91–99.
- 5 Рупышев В. Г., Кривченко В. Г. Прозрачные полимерные материалы // Полимерные материалы (специализир. информ. бюлл.). 2006, № 11–12. С. 41–45.

- 6 Park J. W., Lee J. S., Lee B. H., Kim M. K., Moon B. S., Lee C. Y., Choi B. H. Modifications of optical properties of PC/ABS by dual ions beam irradiation // *Radiat. Phys. Chem.* 2013. Vol. 84. P. 126–128.
- 7 Волинский А. Л., Ефимов А. В., Бакеев Н. Ф. Структурные аспекты физического старения полимерных стекол // *Высокомолекулярные соединения. Серия С.* 2007. Т. 49, № 7. С. 1317–1343.
- 8 Гойхман М. Я., Субботина Л. И., Ромашкова К. А., Смирнов Н. Н., Ершов А. Ю., Гофман И. В., Лукошкин В. А., Якиманский А. В., Кудрявцев В. В. Синтез и свойства сополимеров глицидилметакрилата с боковыми хромофорными группами // *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* 2007. Vol. 49, No. 7. С. 1170–1180.
- 9 Хасанов А. И., Гарипов Р. М. Влияние способа проведения реакции сополимеризации эпоксидсодержащих акриловых мономеров на свойства сополимеров // *Вестн. Казанского технолог. ун-та.* 2011. № 14. С. 190–193.
- 10 Kameda T., Takahashi T., Koyama K. Effect of packing pressure on molding shrinkage distribution of injection molded parts of acrylonitrile-styrene (AS) resin // *Seikei-Kakou.* 2005. Vol. 17, No. 8. P. 571–579.
- 11 Becker M. R., Stefani V., Correia R. R. B., Bubeck C., Jahja M., Forte M. M. C. Waveguide optical properties of polystyrene doped with *p*-nitroaniline derivatives // *Opt. Mater.* 2010. Vol. 32, No. 11. P. 1526–1531.
- 12 Wu M., Wu Y., Liu Z., Liu H. Optically transparent poly(methyl methacrylate) composite films reinforced with electrospun polyacrylonitrile nanofibers // *J. Compos. Mater.* 2012. Vol. 46, No. 21. P. 2731–2738.
- 13 Odian G. *Principles of Polymerization.* 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 2004. P. 39.
- 14 Tran T. D., Mori S., Suzuki M. Plasma modification of polyacrylonitrile ultrafiltration membrane // *Thin Solid Films.* 2007. Vol. 515, No. 9. P. 4148–4152.
- 15 El-Aassar M. R., Masoud M. S., Elkady M. F., Elzain A. A. Synthesis, optimization, and characterization of poly (Styrene-co-Acrylonitrile) copolymer prepared *via* precipitation polymerization // *Adv. Polym. Technol.* 2018. Vol. 37, No. 6. P. 2021–2029.
- 16 Maul J., Frushour B. G., Kontoff J. R., Eichenauer H., Ott K. H. Polystyrene and styrene copolymers. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Wiley-VCH Verlag, 2002. P. 115–134.
- 17 Литье пластмасс под давлением. Пер. с англ. / под ред. Освальд Т. А., Тунг Л.-Ш., Грэмман П. Дж., под общ. ред. Калинин Э. Л. СПб.: Профессия, 2008. 712 с.
- 18 Мамедли С. Б., Джафаров Р. В. Оптически прозрачный полимер на основе 2-карбоксипарациклопропилстирола и акрилонитрила // Тез. докл. VIII Междунаро. науч.-техн. конф. "Полимерные композиты и трибология – 2019". Гомель, 26–28 июня 2019. С. 46.
- 19 Гулиев К. Г., Мамедли С. Б., Гулиев А. М. Синтез и свойства циклопропансодержащих оптически прозрачных полимеров // *Журн. приклад. химии.* 2010. Т. 83, № 11. С. 1889–1893.
- 20 Гулиев К. Г., Назаралиев Х. Г., Гулиев А. М. Синтез и полимеризация *n*-(2-функционалзамещенных)циклопропилстиролов // *Азербайджан. хим. журн.* 1999. № 1. С. 87–90.
- 21 Braun D., Cherdron H., Rehahn M., Ritter H., Voit B. *Polymer Synthesis: Theory and Practice. Fundamentals, Methods, Experiments.* Berlin: Springer, 2005. 385 p.
- 22 Crompton T. R. *Practical Polymer Analysis.* Vol. 1. New York: Plenum Press, 1993. P. 256–303.
- 23 Зильберман Е. Н. Параметры микроструктуры многокомпонентных сополимеров // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б.* 1979. Т. 21, № 1. С. 33–36.
- 24 Справочник технолога-оптика / под ред. М. А. Окатова. 2-е изд., перераб. и доп. СПб.: Политехника, 2004. 679 с.
- 25 Demirs M. Styrene polymers and copolymers / *Applied Polymer Science: 21st Century.* C. D. Craver, Ch. E. Carraher, Jr. (Eds.). 2000. P. 93–106.
- 26 Гулиев К. Г. Синтез и полимеризация функциональнозамещенных винилфенилциклопропанов: Дис. ... д-ра хим. наук. Сумгайыт, 2012. 118 с.
- 27 Jung H. J., Son Y., Park O. Ok. Influence of acrylonitrile content in styrene-acrylonitrile copolymer on the phase morphology and interfacial tension in blends of polycarbonate/styrene-acrylonitrile copolymer // *Macromol. Res.* 2014. Vol. 22, No. 2. P. 146–153.