

в условиях, когда скорость распада инициаторов очень мала, и ее можно считать постоянной в течение нескольких часов. Азотокисный радикал (2,2,6,6-тетраметил-1-оксил-4-пиперидиновый эфир *n*-масляной кислоты), синтезированный в лаборатории Розанцева [4], вводили в бензольный раствор полимера вместе с инициатором. Образцы готовили либо в виде пленок, путем полива на стеклянную поверхность, либо лиофилизацией раствора полимера в вакууме [5]. Концентрацию азотокисного радикала регистрировали по спектру ЭПР с помощью спектрометра ЭПР-2-ИХФ с термостатирующим устройством. Характерные зависимости изменения концентрации азотокисного радикала во времени приведены на рис. 1 и 2. Видно, что кинетические кривые имеют характерную форму. Скорость расходования азотокисных радикалов постепенно уменьшается и становится почти равной нулю, хотя концентрация азотокисного радикала еще достаточно велика. Дополнительное повышение температуры образца приводит к появлению ступенчатой зависимости. Концентрация радикалов уменьшается, но не падает до нуля. При использовании разных полимеров с добавками обоих инициаторов изменяются лишь количественные характеристики, но характерная форма кривых сохраняется.

Обнаруженное явление может быть объяснено явлением, аналогичным ступенчатой рекомбинации. Можно предположить, что в полимере существуют области, в которых способна перемещаться свободная валентность, и области, где такое движение невозможно. Поэтому азотокисные радикалы, находящиеся в «замороженных» областях, существуют в полимере достаточно долго, так как к ним не могут подойти свободные радикалы, образовавшиеся в результате распада инициатора.

Выводы

Скорость расходования азотокисных радикалов в полистироле, поливинилхлорексане, полиметилметакрилате, содержащих инициаторы свободных радикалов, при 60—80° уменьшается во времени. Замедление расходования стабильных радикалов определяется временем проведения процесса, а не их начальной концентрацией.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
2 VIII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. С. Лебедев, Кинетика и катализ, 8, 245, 1967.
2. С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, Успехи химии, 26, 720, 1967.
3. А. Л. Бучаченко, Стабильные радикалы, Изд-во АН СССР, 1963.
4. Э. Г. Розанцев, Ю. Г. Мамедова, М. Б. Нейман, Изв. АН СССР, Отд. хим., 1962, 2250.
5. Л. В. Титкова, Диссертация, 1968.

УДК 66.095.26:678.(744+746)-13

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2-ВИНИЛПИРИДИНА С ВИНИЛБУТИЛОВЫМ ЭФИРОМ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, В. Н. Кашиева

Сополимеры с регулярным чередованием мономерных звеньев обладают ценными свойствами, отличающими их от статистических сополимеров, например поверхностной активностью [1]. К сожалению, число мономерных пар, образующих при радикальной сополимеризации регулярно чередующийся сополимер, крайне незначительно. В настоящей работе приведены данные, из которых следует, что в определенных условиях

к числу таких пар может быть отнесена пара винилбутиловый эфир (ВБЭ) — 2-винилпиридин (2-ВП).

Винилалкиловые эфиры практически не способны к радикальной гомополимеризации; сополимеризация их с мономерами, имеющими отрицательную полярность двойной связи, также затруднена [2]. Сказанное наглядно иллюстрируют данные о сополимеризации ВБЭ с 2-ВП в массе (рис. 1 и 2, кривые 1). В широком интервале составов исходных мономерных смесей образуется сополимер, практически содержащий лишь звенья

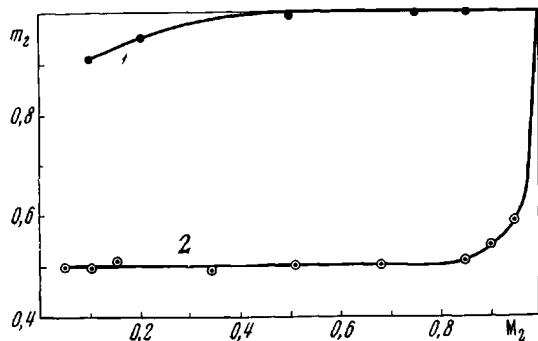


Рис. 1. Кривые состава сополимера ВБЭ — 2-ВП при сополимеризации в массе (1) и с добавками уксусной кислоты (2). $[\text{CH}_3\text{COOH}]:[2\text{-ВП}] = 1,3$; 22°; 1 вес.% дициклогексилишероксидикарбоната (ДЦК); m_2 и M_2 — мольные доли 2-ВП в сополимере и в смеси мономеров

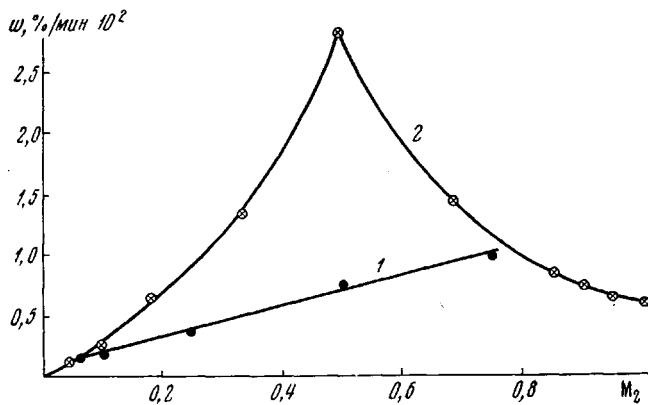


Рис. 2. Зависимость скорости сополимеризации (w) при 22° смесей ВБЭ — 2-ВП в массе (1) и с добавкой уксусной кислоты (2) от состава исходной смеси; 1% ДЦК, $\text{CH}_3\text{COOH}:2\text{-ВП} = 1,3$

2-ВП; скорость сополимеризации монотонно растет с увеличением содержания в смеси 2-ВП. По данным о составе методом Майо — Льюиса [3] определены относительные активности мономеров $r_1 = 0$; $r_2 = 70 \pm 20\%$ ($M_2 = 2\text{-ВП}$). Совокупность приведенных данных указывает на крайне низкую активность ВБЭ при сополимеризации с 2-ВП.

Характер сополимеризации рассматриваемых мономеров резко изменяется при добавлении уксусной кислоты, которую обычно вводили в количестве 1,3 моля на моль 2-ВП. При этом практически весь 2-ВП связывался в комплекс. В этих условиях в широком интервале составов исходных смесей мономеров образуется сополимер, содержащий одинаковые

количество каждого из компонентов. По найденной кривой состава определены относительные активности: $r_1 = 0$; $r_2 = 0,01$.

Эти значения свидетельствуют о том, что в присутствии уксусной кислоты наблюдается лишь перекрестное присоединение мономеров, в результате чего образуется сополимер с регулярным чередованием мономерных звеньев. Скорость образования сополимера экстремально зависит от состава исходной мономерной смеси (рис. 2).

Наблюдаемые эффекты добавок уксусной кислоты могут быть объяснены следующим образом. Ранее нами было показано [4], что уксусная кислота двойственным образом влияет на реакционную способность 2-ВП. С одной стороны, в комплексе с уксусной кислотой молекула 2-ВП поляризуется, благодаря чему на двойной связи возникает частичный положительный заряд. Вследствие этого у 2-ВП проявляется тенденция к чередованию при сополимеризации с мономерами, имеющими отрицательную поляризацию двойной связи ($\epsilon < 0$). С другой стороны, уксусная кислота экранирует двойную связь 2-ВП в комплексе, за счет чего существенно понижается скорость его гомополимеризации. Первый эффект приводит к росту k_{12} и k_{21} при сополимеризации ВБЭ с 2-ВП в присутствии

уксусной кислоты ($e_{VB\dot{E}} = -1,64$) [5]; второй — к снижению k_{22} . В результате совместного действия этих факторов r_2 понижается от 70 до 0,01. Следовательно, активность ВБЭ к взаимодействию с радикалом 2-ВП по сравнению с активностью 2-ВП возрастает почти на четыре порядка. Что касается r_1 , то в присутствии уксусной кислоты, как и при сополимеризации ВБЭ с 2-ВП в массе, $r_1 = 0$ вследствие неспособности ВБЭ к гомополимеризации. Полученные регулярные чередующиеся сополимеры являются низкомолекулярными. Об этом можно судить из того, что их характеристическая вязкость, измеренная при 25° в метаноле, не превышает 0,02. Нами найдено, что, используя добавки бензола, можно существенно повысить молекулярный вес сополимеров.

Рис. 3. Состав (1) и характеристические вязкости (2) сополимеров, полученных при сополимеризации ВБЭ с комплексом 2-ВП — уксусная кислота в присутствии бензола при 22° . Исходная смесь [ВБЭ]:[2-ВП]:[$\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$] = 1:1:1,3 (c_0); 1% ДЦК от веса мономеров

молекулярный вес сополимеров. Из рис. 3 следует, что это повышение характеристической вязкости сополимеров не сопровождается значительным изменением их состава. В настоящее время трудно однозначно ответить на вопрос о причине этого явления, поскольку бензол как передатчик цепи должен понижать молекулярный вес. В этой области нами проводятся специальные исследования.

Способы очистки 2-ВП и его определения в сополимере не отличались от приведенных ранее [4]. ВБЭ очищали согласно [2] $n_D^{20} 1,4026$; т. кип. $93,5^\circ$. Сополимеризацию проводили в отсутствие кислорода воздуха. Специальными опытами установлено, что в выбранных нами условиях уксусная кислота не вызывает катионной полимеризации ВБЭ.

Выводы

1. Радикальная сополимеризация винилбутилового эфира с 2-винилпиридином затруднена, поскольку образующийся сополимер содержит в основном звенья последнего.

2. В среде уксусной кислоты указанные мономеры образуют сополимер с регулярным чередованием мономерных звеньев, молекулярный вес которого можно регулировать добавками бензола.

Научно-исследовательский институт
химии при Горьковском
государственном университете

Поступила в редакцию
5 VIII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Houwen-Weyl, Methoden der organischen chemie. band XIV, Teil 1, Makromolekulare Stoffe, Stuttgart, 1961.
2. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 219.
3. F. Mayo, F. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
4. Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, В. Н. Кашаева, Высокомолек. соед., Б10, 57, 1968.
5. L. J. Young, J. Polymer Sci., 54, 410, 1961.

УДК 678.01:53:678.763

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА И СТЕПЕНИ РАЗВЕТВЛЕННОСТИ НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИХЛОРОПРЕНА

К. А. Асланян, Р. В. Багдасарян

Способность синтетических полимеров к кристаллизации, как известно, в существенной степени зависит от строения полимерных цепей.

В настоящей работе предпринята попытка изучения зависимости кристаллизации разветвленных молекул полихлоропрена от их молекулярного веса. В литературе имеется ряд работ [1, 2], посвященных изучению зависимости степени кристалличности линейных полимеров от молекулярного веса. Следует, однако, думать, что механизм кристаллизации разветвленных молекул может быть иным.

Экспериментальная часть

Полимеризацию хлоропрена проводили эмульсионным методом при 40° в атмосфере воздуха. Инициатором служил персульфат калия (0,6% от доли мономера). В качестве регулятора применяли трет. додецилмеркаптан, эмульгатора — алкилсульфонат натрия (Е-30) $C_{12}H_8SO_3Na$. Полимеризацию вели таким образом, чтобы получить полидисперсный полимер с высоким средним молекулярным весом. Чистоту исходного хлоропрена контролировали хроматографическим методом.

Фракционирование. Разделение каучука на фракции проводили при $20 \pm 0,05^\circ$ из 1%-ного раствора в бензole методом дробного осаждения. В качестве осадителя применяли метанол. Было получено 16 фракций, из которых первую не исследовали. Молекулярный вес фракций определяли по характеристической вязкости растворов хлоропрена в бензole при 20° согласно уравнению [3]:

$$[\eta] = 1,6 \cdot 10^{-4} M^{0,70} \quad (1)$$

Разветвленность оценивали по соотношению [4]:

$$g^{1/2} = [\eta]_g / [\eta]_l = \overline{(R^2)}_g^{1/2} / \overline{(R^2)}_l, \quad (2)$$

где индексы g и l относятся к разветвленной и линейной молекулам соответственно. Число узлов ветвлений m рассчитывали исходя из трифункциональной модели по соотношению [4]:

$$g^H = [(1 + m / 7)^{1/2} + 4m / 9\pi]^{-1/2}, \quad (3)$$

а число мономерных единиц, входящих в одну ветвь, по формуле:

$$n = \bar{M}_w / M_0(1 + 2m), \quad (4)$$

где M_0 — молекулярный вес мономерного звена.