

ЦДТ ( $M_2$ ) при различных исходных соотношениях по уравнениям, выведенным Уоллом [15] и независимо от него Медведевым и Абкиным [16]. Полученные результаты приведены в табл. 1.

### Выводы

Проведена сополимеризация метилметакрилата с циклододекатриеном-1,5,9 и установлено, что продукт реакции является сополимером. Определены значения относительных активностей мономеров,  $Q$  и  $e$  для циклододекатриена-1,5,9 и рассчитана вероятность ( $f$ ) каждой связи при различных исходных соотношениях мономеров.

Польша, Химические заводы Освенцима,  
Научно-исследовательский институт

Поступила в редакцию  
3 VI 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 3005805, 1959; Chem. Abstrs., 56, 2544, 1962.
2. Пат. США 3007974, 1959; Chem. Abstrs., 56, 5853, 1962.
3. Пат. ФРГ 1201328, 1965; Chem. Abstrs., 63, 18298, 1965.
4. M. Ohon, Tetrahedron Letters, 1964, 2259.
5. Франц, пат. 1356807, 1964; Chem. Abstrs., 61, 592, 1964.
6. M. Ohon, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 1390, 1963.
7. H. Breil, G. Wilke, Makromolek. Chem., 69, 18, 1963.
8. H. Takahashi, J. Organ. Chem., 28, 1409, 1963.
9. F. Grabak, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 25, 829, 1960.
10. P. Shapras, G. C. Claverg, Analyt. Chem., 36, 2262, 1964.
11. H. J. Harwood, Preprints of papers Division of Polymer Chemistry, Amer. Chem. Soc., 4, 133, 1963.
12. M. Fine, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
13. T. Alfrey, C. C. Price, J. Polymer Sci., 2, 101, 1947.
14. C. C. Price, J. Polymer Sci., 3, 772, 1948.
15. F. T. Wall, J. Amer. Chem. Soc., 66, 2050, 1944.
16. Л. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1269, 1947.

УДК 678.01:53:678.55-13

### ИЗУЧЕНИЕ НАБУХАНИЯ СОПОЛИМЕРОВ ТЕТРАГИДРОФУРАНА С 3-ЭТИЛ-3-ХЛОРМЕТИЛОКСАЦИКЛОБУТАНОМ

*Ю. А. Горин, Э. И. Редина, Л. Я. Рапопорт*

Каучукоподобные сополимеры тетрагидрофурана с оксетанами — сравнительно новый класс высокомолекулярных соединений, вулканизаты которых отличаются хорошей эластичностью и высокими физико-механическими показателями [1].

Введение в основную полимерную цепь «шарнирных» атомов кислорода должно создавать условия для более свободного вращения по связи кислород — углерод и в то же время наличие в цепи «внутренних» диполей может привести к усилению межмолекулярных взаимодействий [2]. В результате подвижность цепей определяется сложным суммарным эффектом двух противоположных факторов. С этой точки зрения представлялось интересным изучение межмолекулярных взаимодействий в сополимерах тетрагидрофурана (ТГФ) с 3-этил-3-хлорметилоксациклообутаном (ЭХМО). Одним из методов оценки этого взаимодействия является изучение набухания слабо спищих полимеров в растворителях [3].

В настоящем сообщении приведены данные о набухании сополимеров тетрагидрофурана ТГФ и ЭХМО, полученных при различных соотношениях мономеров.

На основе полученных результатов определены значения плотности энергии когезии (ПЭК) этих полимеров.

### Экспериментальная часть

Сополимеры ТГФ с ЭХМО были получены при содержании второго мономера от 7 до 60 мол. % по методике, описанной ранее [4].

Вулканизацию сополимеров проводили перекисью дикумила и серой [1]. Для определения степени набухания применяли весовой метод. Коэффициент набухания ( $Q$ ) определяли как объем растворителя, поглощенного 1 г полимера.

Значения параметров растворимости используемых растворителей ( $\delta_p$ ) брали из [5—7] или рассчитывали из соотношения:

$$\delta_p = \sqrt{\frac{\Delta H - RT}{V_1}},$$

где  $\Delta H$  — скрытая теплота парообразования;  $V_1$  — мольный объем растворителя;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура.

Величины  $\Delta H$  (при 20°) были также заимствованы из литературы или вычислялись по эмпирическому уравнению [7]:

$$\Delta H_{20} = 5,075 + 3,443 T_{\text{кип}} \cdot 10^{-2} + 2,999 T_{\text{кип}}^2 \cdot 10^{-5} + 1,262 T_{\text{кип}}^3 \cdot 10^{-7},$$

где  $T_{\text{кип}}$  — температура кипения растворителя.

Параметры растворимости полимеров ( $\delta_p$ ) определяли из кривых, выраждающих зависимость:

$$Q = f(\delta_p).$$

Величины ПЭК рассчитывали из соотношения:

$$\text{ПЭК} = \delta_p^2 [6].$$

### Набухание сополимеров в растворителях различной природы

Растворители	$\delta_p$	Содержание звеньев ЭХМО в полимере *, мол. %				
		1	2	3	4	5
		5,3	20,0	28,3	53,6	60,8
Коэффициент набухания $Q$						
н-Гексан	7,3	1,2	1,2	1,5	1,2	—
Дибутиловый эфир	7,4	2,4	2,8	2,9	4,2	4,8
н-Октан	7,6	—	1,4	1,04	1,4	—
Бутилацетат	8,5	4,1	5,7	4,7	6,5	—
Четыреххлористый углерод	8,6	6,4	8,5	7,21	9,2	—
Дизтиловый эфир диэтиленгликоля	8,8	4,2	4,1	4,0	4,7	5,5
Толуол	8,9	6,3	8,3	7,2	9,1	—
Метилэтилкетон	9,0	1,8	1,9	2,6	1,1	—
4,4'-Диметилдиоксан	9,0	4,8	7,1	5,8	5,0	9,6
Бензол	9,1	6,8	—	6,8	8,6	—
3-Этил-3-хлорметилоксацикlobутан	~ 9,1	5,7	—	5,6	—	—
Хлороформ	9,2	8,2	10,9	9,4	10,9	—
Тетрагидрофуран	9,5	6,3	8,3	6,6	9,3	13,6
Дихлорэтан	9,7	6,2	8,3	6,8	8,1	—
Ацетон	9,7	—	1,3	1,3	1,0	—
Диоксан	10,0	4,0	5,5	4,4	6,0	6,7
Эпихлоргидрин	10,7	3,8	4,4	4,0	3,3	3,1
Ацетонитрил	11,8	—	0,2	0,2	0,1	—

\*  $\delta_p$  — параметр растворимости растворителя;  $[\eta]$ , определяемая в растворе в бензole при 25°, для образцов 1, 2 и 3 составила 2,6; 2,1; 2,4 соответственно для образцов 4 и 5 — 1,7.

## Результаты и их обсуждение

Данные о набухании сополимеров различного состава представлены в таблице.

Как следует из полученных результатов, зависимость  $Q = f(\delta_p)$  выражается плавной кривой при использовании растворителей одной и той же природы, например простых эфиров (рисунок). При этом величина

$\delta_p$  практически одинакова для сополимеров любого состава и составляет  $\sim 9,5 \text{ (кал/см}^3)^{1/2}$ . Соответственно величина ПЭК равна  $90 \text{ кал/см}^3$ . В случае же растворителей различной природы наблюдается заметный разброс точек, что указывает на специфический характер взаимодействия сополимеров с растворителями.

Найдено, что наиболее высокие величины  $Q$  наблюдаются для хлороформа, что связано, по-видимому, с повышенной набухаемостью соответствующих полимеров, сольватированных за счет образования водородной связи между эфирным кислородом в макромолекулах и протоном растворителя [8]. Следует отметить также аномально низкое набухание сополимеров в кетонах [9].

Найденный экспериментально факт — независимость значений  $\delta_p$  сополимеров ТГФ с ЭХМО от соотношения мономерных звеньев подтверждается расчетом этих величин для гомополимеров с использованием констант Смэлла [10], которые равны  $8,2$  и  $8,4 \text{ (кал/см}^3)^{1/2}$  соответственно. Таким образом, величины ПЭК гомополимеров ТГФ и ЭХМО — практически одинаковы, так как разница  $0,2 \text{ (кал/см}^3)^{1/2}$  лежит в пределах ошибки метода. Однако экспериментальная величина  $\delta_p$  сополимеров превышает расчетную приблизительно в  $1,15$  раза.

Определение параметра растворимости сополимеров при использовании в качестве растворителей:

дибутилового эфира (1); диэтилового эфира дигидрагликоля (2); 4,4'-диметилдиксана (3); 3-этил-3-хлорметилоксисилоксана (4); тетрагидрофурана (5); диоксана (6); эпихлоргидрина (7). Содержание звеньев ЭХМО в сополимере: I — 60,8%; II — 53,6; III — 20,0; IV — 53 мол.%

Это, вероятно, можно объяснить значительным возрастанием сил взаимодействия между макромолекулами вследствие уменьшения межмолекулярных расстояний в таких полярных веществах, какими являются данные сополимеры, что не учитывается расчетом  $\delta_p$  по структурным элементам полимерной цепи. Подобное явление установлено и для некоторых других полимеров [11].

Сопоставление полученных нами значений ПЭК сополимеров ТГФ с ЭХМО с имеющимися в литературе данными о ПЭК различных полиэфиров указывает на ослабление межмолекулярных взаимодействий с понижением содержания простой эфирной группы в основной цепи полимеров: полиоксиметиленоксид  $(\text{CH}_2\text{O})_n - 124 \text{ кал/см}^3$  [12]; полиэтиленоксид  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-)_n - 118,8 \text{ кал/см}^3$  [13]; сополимеры ТГФ с ЭХМО  $[(-\text{CH}_2)_4\text{O}]_m - [\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})-\text{O}-]_n \sim 90 \text{ кал/см}^3$ .



Выражаем благодарность Е. Г. Эренбург за участие в обсуждении результатов.

## Выводы

1. Изучено набухание сополимеров тетрагидрофурана с 3-этил-3-хлорметилоксациклогексаном и определены величины плотности энергии когезии (ПЭК) этих полимеров.

2. Показано, что величина ПЭК практически не зависит от состава сополимеров.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
3 VI 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Горин, К. Н. Чарская, Э. И. Родина, В. Н. Рейх, В. П. Миронюк, О. П. Галанов, Каучук и резина, 1967, № 2, 4.
2. Дж. Фуркува, Т. Саегуса, Полимеризация альдегидов и окисей, изд-во «Мир», 1965.
3. G. Gee, Trans. Instn. Rubber Ind., 18, 266, 1943.
4. Ю. А. Горин, К. Н. Чарская, Э. И. Родина, Высокомолек. соед., A10, 405, 1968.
5. W. R. Moore, J. Soc. Dyers and Colourists, 73, 500, 1957.
6. G. Allen, G. Gee, G. Wilson, Polymer, 1, 456, 1960.
7. E. E. Walker, J. Appl. Chem., 2, 470, 1952.
8. Дж. Пиментел, О. Мак-Келлан, Водородная связь, изд-во «Наука», 1964, стр. 171.
9. K. C. Baranwal, Makromolek. Chem., 100, 242, 1967.
10. P. A. Small, J. Appl. Chem., 3, 71, 1953.
11. C. W. Bunn, J. Polymer Sci., 16, 82, 323, 1955.
12. R. G. Alsop, J. O. Punderson, G. T. Leverett, J. Appl. Polymer Sci., 1, 185, 1959.
13. G. Allen, J. Appl. Chem., 14, 1, 1964.

УДК 66 095.26:678.746

## ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОСТИ ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Ю. Л. Спирин, Т. С. Яцимирская

Реакционная способность мономеров и образующихся из них радикалов в реакциях сополимеризации описывается по схеме  $Q - e$  двумя параметрами, из которых  $Q$  характеризует энергию сопряжения винильной связи с заместителем, а  $e$  — полярные (индуктивные) свойства заместителя. Авторы  $Q - e$ -схемы [1] отмечали ее противоречивость, заключающуюся в том, что заместитель равным образом влияет на реакционную способность и мономера и радикала. Этот недостаток мало проявляется на константах сополимеризации из-за их относительного характера, но при рассмотрении абсолютных констант скорости роста цепи с позиций  $Q - e$ -схемы наблюдается ряд расхождений с экспериментом, часть которых удается исключить, представив константу скорости роста цепи в форме [2]:

$$k_{ij} = k_{ij}^0 \exp (de_i + Se_j - e_i e_j), \quad (1)$$

где  $k_{ij}^0$  — составляющая, не зависящая от полярных свойств заместителя;  $d$  и  $S$  — постоянные для всех радикальных реакций полимеризации, описывающие соответственно «чувствительность» радикала  $i$  и мономера  $j$  к полярным свойствам заместителя.

Из формулы (1) следует, что при  $d \neq S$  заместитель в разной степени влияет на активность мономера и радикала. В максимальной степени этот эффект должен проявляться на величинах абсолютных констант скорости.