

Мы предположили, что это несоответствие обусловлено различным относительным вкладом протекания реакции роста для каждого из мономеров через стадию комплексообразования с противоионом. О значительном изменении электронной плотности в винильной группе мономера при образовании комплексов типа  $\text{CH}_2=\text{CHX} \leftrightarrow \text{MeR}$  (где X — полярная

группа, MeR — металлалкил) свидетельствуют наши расчеты, относящиеся к комплексам АН и МА с литийметилом [2]. Роль комплексообразования как фактора, влияющего на активность мономеров, выявилаась при сопоставлении сополимеров — АН — МА, полученных нами под действием литийбутила и его комплекса с 2,3-диметоксибутаном (ДМБ). Как оказалось, координационное насыщение противоиона независимым основанием Льюиса приводит к образованию сополимера с преимущественным содержанием МА (таблица), т. е. такого состава, который согласуется с результатами квантово-химических расчетов. По-видимому, при образовании комплексов  $M \rightarrow \text{MeR}$  важен не только отбор одного из мономеров, но и его активация, обусловленная изменением электронной характеристики двойной связи [2], так как не исключена реакция роста, протекающая помимо стадии комплексообразования.

#### Сополимеризация АН с МА

в толуоле при  $-60^\circ$

(Мольное отношение АН : МА = 1. Концентрация литийбутила 0,01 моль/л)

[ДМБ], моль/л	Выход сополимера, %	МА в сополимере, %
—	7,0	36,6
0,01	17,6	57,3
0,03	10,6	70,0

нием Льюиса приводит к образованию сополимера с преимущественным содержанием МА (таблица), т. е. такого состава, который согласуется с результатами квантово-химических расчетов. По-видимому, при образовании комплексов  $M \rightarrow \text{MeR}$  важен не только отбор одного из мономеров, но и его активация, обусловленная изменением электронной характеристики двойной связи [2], так как не исключена реакция роста, протекающая помимо стадии комплексообразования.

Поступило в редакцию  
16 I 1970

Б. Л. Ерусалимский, В. Н. Красулина,  
Ю. Е. Эйнер

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. A. Popple, G. A. Segal, J. Chem. Phys., 44, 3289, 1966.
2. Б. Л. Ерусалимский, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Plenary and Main Lectures, Sect. 3, Budapest, 1970.

УДК 541.6:678—13:678(743+745)

## О СВЯЗИ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА С АКРИЛОНИТРИЛОМ С ЕГО ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ

Глубокоуважаемый редактор!

Нами обнаружено, что при термическом распаде сополимера винилиденхлорида (ВДХ) с акрилонитрилом (АН) звенья последнего могут не только пассивировать звенья ВДХ по отношению к дегидрохлорированию, о чем сообщалось ранее [1], но также и активировать.

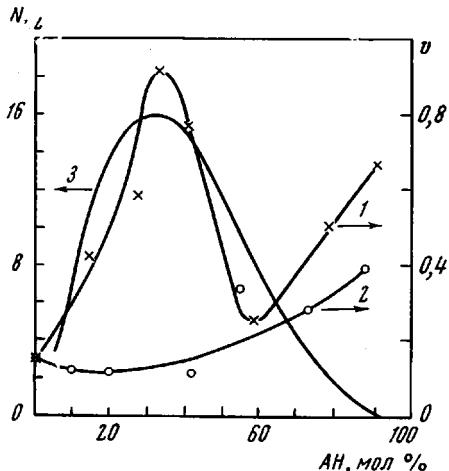
Образцы, предназначаемые для термического распада, синтезировались радикальной сополимеризацией в массе до 7% превращения при  $55^\circ$  в присутствии 0,2% перекиси бензоила. Термический распад 0,1 г порошкообразных сополимеров проводился при  $170^\circ$  в цельнопаянном предварительно эвакуированном приборе. Для сравнения изучался термический распад смесей порошкообразных гомополимеров ВДХ — АН. Выделяющийся хлористый водород, основной продукт реакции, конденсиро-

вался в ловушке, охлаждаемой жидким азотом, и по окончании процесса количественно определялся титрованием.

Из сравнения кривых 1, 2 рисунка можно заключить, что в сополимере с содержанием АН до 60% последний оказывает влияние на скорость дегидрохлорирования по внутримолекулярному механизму, выше 60% — по межмолекулярному. Максимум скорости дегидрохлорирования совпадает с максимальным содержанием в сополимере триад 112, рассчитанных по Харвуду [2]. Минимальные скорости дегидрохлорирования наблюдаются у сополимеров, близких к составу 50 : 50, для которых наиболее вероятны триады 212. Следовательно, соседство звена ВДХ с одним звеном АН активирует первое по отношению к дегидрохлорированию, с двумя — справа и слева — пассивирует. Механизм этого влияния изучается нами в настоящее время.

Поступило в редакцию  
1 XII 1969

Зависимость начальных скоростей ( $v$ , %/мин.) дегидрохлорирования сополимера ВДХ — АН (1), смеси гомополимеров порошкообразных ВДХ — АН (2), количества триад 112 на 100 звеньев (3) от состава сополимера



Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая,  
А. В. Рябов, Л. М. Долоскова

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Nagao, M. Uchida, T. Yamaguchi, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 59, 468, 1956.
2. H. J. Nagwood, W. M. Ritchey, J. Polymer Sci., B2, 601, 1964.

УДК 678(674+744):539.199

#### КРИТИЧЕСКИЙ РАЗМЕР ЦЕПИ ПРИ КООПЕРАТИВНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Глубокоуважаемый редактор!

Известно, что многие полимеры способны прочно связываться друг с другом в растворах, образуя стехиометрические комплексы [1, 2]. Для понимания природы таких комплексов и механизма их образования важно знать, каким образом длина реагирующих макромолекул влияет на прочность и свойства комплекса.

Нами изучено влияние молекулярного веса полиэтиленгликоля (ПЭГ) на его способность образовывать комплекс с полиметакриловой кислотой (ПМАК). Известно, что такой комплекс существует в водных растворах указанных полимеров [2]. Для этой цели мы использовали узкие фракции ПЭГ с мол. весом от 600 до 125 000 производства фирмы Schuchardt и SERVA (ФРГ) и ПМАК с мол. весом 170 000.