

табл. 1 и 2: возрастает текучесть сополимеров  $i_p$ , понижается их температура плавления  $T_{\text{пл}}$ , кривая зависимости плотности  $D$  проходит через максимум при содержании эфирных звеньев около 0,7 мол. %. Необходимо заметить, что на характер этих закономерностей в определенной степени влияет и понижение молекулярного веса сополимеров по мере включения в них звеньев ВЭФ. Сополимеры хорошо растворяются при небольшом нагревании в ароматических углеводородах (в бензоле, ксилоле), в  $\text{CCl}_4$ , но не растворяются в ацетоне, петролейном эфире, диметилформамиде.

### Выводы

1. Исследована радикальная сополимеризация этилена с винилэтиловым эфиром при давлении 500—1000  $\text{kG/cm}^2$  и температуре 75—130° в присутствии в качестве инициатора динитрила азоизомасляной кислоты и перекиси третичного бутила.
2. Установлены относительные активности при сополимеризации этилена с винилэтиловым эфиром: при 500  $\text{kG/cm}^2$  и 75°  $r_1 = 2,7 \pm 0,3$ ,  $r_2 = 0$ ; при 1000  $\text{kG/cm}^2$  и 75°  $r_1 = 5,4 \pm 0,5$ ,  $r_2 = 0$ ; при 1000  $\text{kG/cm}^2$  и 130°  $r_1 = 6,5 \pm 1,0$ ,  $r_2 = 0$ .

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт нефтеперерабатывающей  
промышленности

Поступила в редакцию  
12 II 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. H. W. Strauss, Пат. США 3003840, 1962; РЖХим, 1963, 22T51.
2. D. B. Pattison, Франц. пат. 1348268, 1964; Chem. Abstrs, 61, 8504, 1967.
3. W. J. White, P. A. Walther, Англ. пат. 906249, 1962; Chem. Abstrs, 57, 16391, 1963.
4. W. J. White, P. A. Walther, Англ. пат. 3226374, 1965; РЖХим, 1967, 5C170.
5. Р. А. Тертерян, Ю. И. Бараш, Л. Н. Шапкина, Высокомолек. соед., А10, 1673, 1968.
6. Р. А. Тертерян, Высокомолек. соед., А11, 1798, 1969.
7. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 36.
8. H. Faineman, S. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.

УДК 541.64 : 542.952/954 : 547.82

## ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА РЕАКЦИИ ОГРАНИЧЕНИЯ МАТЕРИАЛЬНЫХ ЦЕПЕЙ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛПИРИДИНОВ

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

Карбоновые кислоты, образуя комплекс с винилпиридинами (ВП), существенно влияют на реакционную способность последних, что продемонстрировано в ряде работ [1—3]. Можно ожидать, что образование комплексов с макрорадикалами ВП должно сказаться на их реакционной способности в реакциях обрыва. В настоящей работе рассматривается влияние карбоновых кислот на молекулярные веса ( $M$ ) ВП различного строения с тем, чтобы выявить особенности реакций обрыва в комплексующих средах.

### Экспериментальная часть

Мономеры, уксусная кислота (УК), пиридин, дициклогексипероксидикарбонат (ДЦК) очищали в соответствии с приведенными ранее методиками [4, 2]. Дейтероуксусную кислоту получали по реакции взаимодействия очищенного уксусного ангидрида

трида и  $D_2O$ . Кислоту очищали перегонкой и трехкратным перегораживанием, т. п.l. —  $13,5^\circ$ , т. кип. —  $115^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,3715. Полимеризацию и сополимеризацию проводили до 7%-ного превращения в отсутствие кислорода воздуха. Анализ сополимера и методика расчета описаны ранее [1, 2]. Характеристические вязкости полимеров определяли в вискозиметре Уббельоде при  $25^\circ$ , растворители: для 2-ВП, 4-ВП, 5-винил-2-метилпиридина (5-В-2-МП) — метиловый спирт, для стирола (Ст) — бензол, для акрилонитрила (АН) — диметилформамид. Молекулярный вес полимера 2-ВП определяли по формуле  $[\eta] = 1,13 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,73}$  [4].

УК оказывает дифференцированное воздействие на степень полимеризации ВП различного строения. Из рис. 1 следует, что степень полимеризации наиболее чувствительна к добавкам УК при полимеризации 2-ВП и 4-ВП в противоположность незначительному эффекту для 5-В-2-МП. Чтобы установить, насколько специфично воздействие УК на молекулярный вес полимеров 2-ВП и 4-ВП, мы изучили влияние УК и ее комплексов с пиридином на полимеризацию Ст и АН. Выбор обусловлен тем, что в свободном состоянии 2-ВП и 4-ВП по полярности двойной связи близки к Ст, в Н-комплексе с УК — к АН (см. таблицу). Из рис. 1 следует, что ни для Ст, ни для

Значения параметра  $e$  ВП и их комплексов с УК [2]

Мономер	4-ВП	2-ВП	5-В-2-МП	Ст	АН
Свободный Н-комплекс с УК	-0,72 1,35	-0,7 1,3	-0,8 -0,2	-0,8 —	1,2 —

АН не обнаружено аномально высокой активности УК в реакциях обрыва. Комплекс УК — пиридин является более эффективным передатчиком в случае АН, однако и здесь эффект не достигает той величины, что наблюдается для 2-ВП и 4-ВП. Роль силы кислоты изучена на примере полимеризации 2-ВП в феноле, УК, хлоруксусной кислоте (рис. 2). С увеличением силы кислоты увеличивается эффективность ее воздействия на степень полимеризации 2-ВП. Замена водорода на дейтерий в карбоксильной группе приводит к экстремальному ходу зависимости скорости и степени полимеризации 2-ВП от количества кислоты (рис. 3).

Ранее показано, что при полимеризации ВП в среде карбоновых кислот, инициируемой ДЦК, скорость инициирования не зависит от наличия кислоты и ее количества [3]. Следовательно, специфическое воздействие УК на степень полимеризации 2-ВП и 4-ВП не связано с влиянием на стадию инициирования. Далее следует учесть, что УК замедляет скорость полимеризации 2-ВП и ускоряет ее в случае 4-ВП [2]. В обоих случаях образуются низкомолекулярные полимеры. Это указывает на то, что основная причина образования низкомолекулярных полимеров 2-ВП и 4-ВП не связана с реакциями роста или бимолекулярного обрыва, ибо в этом случае скорости и степени полимеризации должны изменяться симбатно. Остается единственная возможная причина — высокоеэффективная в случае 2-ВП и 4-ВП реакция передачи на УК. И, наконец, если учесть, что не соблюдается прямолинейная зависимость  $1/P = f([УК]/[ВП])$ , то следует допустить, что реакция передачи — не единственный процесс обрыва, вызываемый УК. Можно полагать, что кроме реакции передачи, УК стимулирует также возникновение перекрестного обрыва при полимеризации 2-ВП и 4-ВП.

**Перекрестный обрыв.** Ранее нами было показано, что при образовании комплекса между УК и мономерами или радикалами 2-ВП и 4-ВП последние испытывают положительную поляризацию в комплексе вследствие протонирования неподеленной пары азота [2]. По этой причине мономеры и радикалы 2-ВП и 4-ВП становятся в среде УК электрофильными, о чем можно судить по значениям параметра  $e$ , приведенным в таблице.

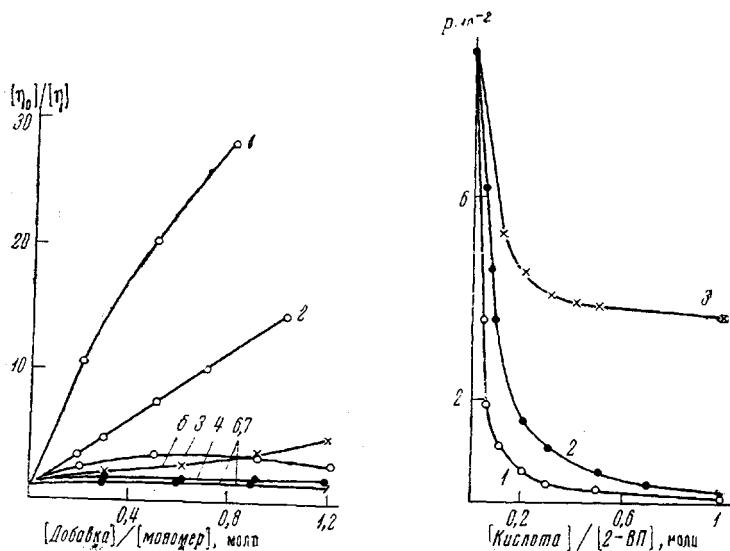


Рис. 1

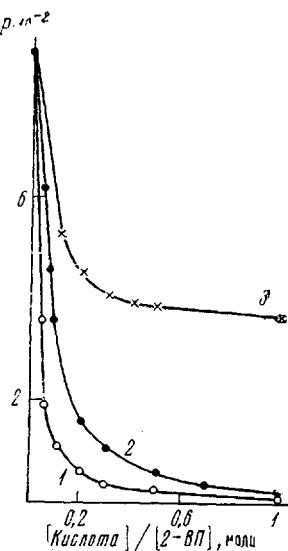


Рис. 2

При  $[\text{УК}]/[\text{ВП}] < 1$  часть мономеров и радикалов ВП свободна и нуклеофильна ( $e = -0,7$ ), другая часть связана в комплекс и электрофильна ( $e = +1,3$ ). С точки зрения теории радикальной сополимеризации это должно привести к возникновению перекрестного обрыва, т. е. преимущественному взаимодействию радикалов разной полярности.

Рис. 1. Зависимость отношения характеристических вязкостей полимеров, полученных в масе  $[\eta_0]$  и в среде УК и ее комплексов с пиридином (1 : 1) от мольного соотношения [добавка]/[мономер]; ДЦК — 1% к весу мономеров, 22°:

1 — 4-ВП, УК,  $[\eta_0] = 0,425$ ; 2 — 2-ВП, УК,  $[\eta_0] = 0,47$ ; 3 — 5-В-2-МП, УК,  $[\eta_0] = 1,66$ ; 4 — АН, УК,  $[\eta_0] = 3,5$ ; 5 — АН, УК — пиридин,  $[\eta_0] = 3,5$ ; 6 — Ст, УК,  $[\eta_0] = 0,5$ ; 7 — Ст, УК — пиридин,  $[\eta_0] = 0,5$ .

Рис. 2. Зависимость степени полимеризации 2-ВП в средах различных кислот от мольного соотношения [кислота]/[2-ВП], 25°, [ДЦК] = 0,0465 моль/л: 1 — 2-ВП — хлорусная кислота, 2 — 2-ВП — УК, 3 — 2-ВП — фенол

Рис. 3. Зависимости степени  $P$  (1) и скорости полимеризации 2-ВП в среде дейтероуксусной кислоты (2) от мольного отношения [кислота]/[2-ВП]; 25°, [ДЦК] = 0,0465 моль/л

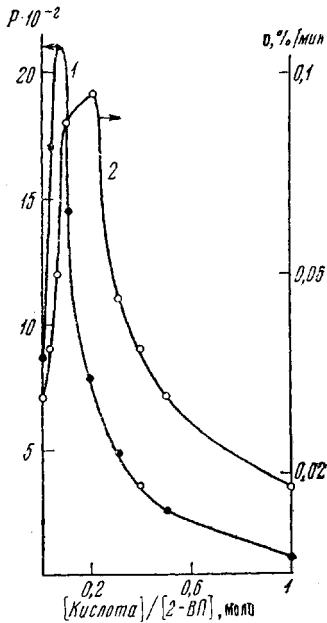
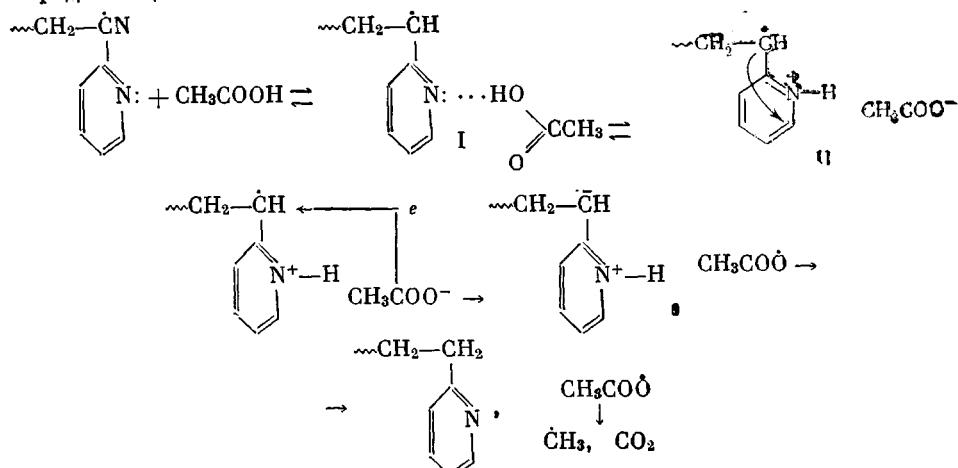


Рис. 3

**Передача цепи.** Высокая скорость передачи цепи в случае 2-ВП и 4-ВП обусловлена двумя причинами: образованием Н-комплексов между радикалами и УК, значительной электрофильностью радикалов, обусловленной их поляризацией в Н-комплексе. Исходя из этого, нами совместно с Зубовым и Кабановым предложена следующая последовательность стадий акта

передачи цепи:



При образовании Н-комплекса выделяется энергия, в течение некоторого времени локализованная на этом комплексе и приводящая его в возбужденное состояние. Это может привести к обратимому переходу протона и возникновению структуры II [5], в которой макрорадикал 2-ВП или 4-ВП чрезвычайно электрофильны и, следовательно, обладают высоким сродством к электрону. Вследствие этого возможен перенос электрона от аниона  $\text{R}^-$ . Образующийся макромолекулярный цвиттер-ион рекомбинирует и превращается в неактивную макромолекулу, а радикал  $\text{R}'$  инициирует новую цепь. В случае 4-ВП последняя стадия может, вероятно, проходить бимолекулярно с участием второй молекулы УК. Это следует допустить, исходя из удаления зарядов в цвиттер-ионе 4-ВП. С предложенными механизмами обрыва качественно согласуются данные рис. 2. При увеличении силы кислоты увеличивается положительная поляризация радикалов 2-ВП в Н-комплексах. Это приводит к увеличению разности полярностей свободных и связанных радикалов и, следовательно, к интенсификации перекрестного обрыва. С другой стороны, с увеличением силы кислоты возрастают вероятность перехода протона, величина поляризации радикала и, тем самым, вероятность акта передачи. При малых концентрациях кислоты проявляются и перекрестный обрыв, и передача цепи, а при больших, когда все радикалы связаны, — лишь передача.

Известно, что реакции комплексов 2-ВП затруднены по стерическим причинам из-за экранирования двойной связи 2-ВП [2, 6]. Данные рис. 3, по нашему мнению, указывают на стерические трудности в реакциях обрыва с участием радикалов 2-ВП, связанных с дейтероуксусной кислотой, что приводит к уменьшению скорости обрыва и, как следствие, к увеличению скорости и степени полимеризации. При значительных концентрациях кислоты этот эффект перекрывается падением скорости и степени полимеризации, обусловленным стерическими трудностями в реакциях роста с участием Н-комплексов 2-ВП и рассмотренной выше передачей цепи. Дейтероуксусная кислота отличается от УК большим размером группы  $\text{O}-\text{D}$  и большей прочностью водородной связи [7, 8].

### Выводы

- При radicalной полимеризации 2- и 4-винилпиридинов в уксусной кислоте образуются низкомолекулярные полимеры.
- Причина низкомолекулярности заключается в передаче цепи комплексованных радикалов винилпиридинов на уксусную кислоту по специальному механизму.

Научно-исследовательский институт химии  
при Горьковском государственном  
университете

Поступила в редакцию  
16 III 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славинская, В. Н. Вахрушиева, Докл. АН СССР, 154, 1135, 1964.
2. Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, В. Н. Кашаева, Высокомолек. соед., Б10, 57, 1968.
3. И. В. Савинова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 181, 1177, 1968.
4. Shizuo Agichi, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 439, 1966.
5. C. L. Cappon, Spectrochim. acta, 10, 341, 1958.
6. S. Tazuke, N. Sato, S. Okamura, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2461, 1966.
7. И. Б. Рабинович. Сб. Водородная связь, изд-во «Наука», 1964, стр. 50.
8. И. Б. Рабинович, Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей, изд-во «Наука», 1963.

УДК 541.64:547.284

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КОМПОЗИЦИОННАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ КЕТАЛЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ЦИКЛОГЕКСАНОНА

*Э. С. Шульгина, Н. И. Тяжло, М. В. Кирпичева,  
Ф. О. Позднякова, А. Ф. Николаев*

Сополимеры, независимо от способов их получения, могут быть неоднородными по составу и молекулярному весу, что в значительной мере отражается на их физических и химических свойствах [1, 2]. Неоднородность сополимеров количественно характеризуют функциями весового распределения по размеру и составу, которые определяют экспериментально методами седиментации в ультрацентрифуге и светорассеянием. Эти современные общепринятые методы оказались малопригодными для исследования поливинилкеталей (ПВК) — сополимеров винилового спирта и кеталая винилового спирта с циклогексаноном. Немногочисленные сведения о ПВК в основном отражают их физико-механические свойства [3]. Достаточно высокая прочность и теплостойкость обусловливает использование этих сополимеров для изготовления свето- и теплостойких kleев, лаков, смазок [4]. Однако данных о молекулярных характеристиках ПВК в литературе практически нет. Настоящая работа посвящена исследованию методами фракционирования и турбидиметрии молекулярной и композиционной неоднородности двух образцов поливинилкетала, синтезированных в разных условиях на основе одного и того же исходного поливинилового спирта (ПВС).

### Экспериментальная часть

Образцы ПВК получали путем кеталирования ПВС циклогексаноном в соляно-кислой среде (0,5%)

