

**ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ
НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ МЕТАКРИЛАМИДА
ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

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

Известно, что амиды склонны к ассоциации посредством водородных связей [1]. Недавно нами показано на примере N-винилпирролидона [2], что наличие H-связи и ее характер существенно отражаются на реакционной способности третичных непредельных амидов при сополимеризации. В настоящей работе на примере метакриламида (МАА) рассмотрено влияние H-связи на реакционную способность первичных непредельных амидов.

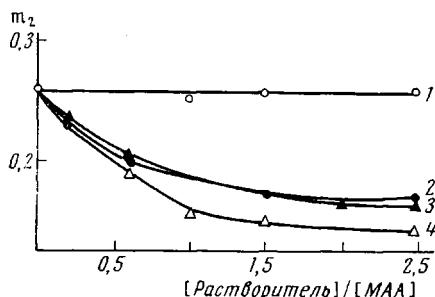


Рис. 1. Состав сополимера, образующегося из смеси 75 мол.% Ст и 25 мол.% МАА в присутствии уксусной кислоты (1), этилового спирта (2), пиридина (3), диметилформамида (4); 70°; ДАК — 0,5 вес.%; m_2 — мольная доля МАА в сополимере

В качестве растворителей, способных к образованию H-связи, выбраны этиловый спирт, диметилформамид, пиридин, уксусная кислота. На рис. 1 приведены данные по влиянию этих растворителей на состав сополимера стирол (Ст) — МАА. Все перечисленные растворители, кроме уксусной кислоты, оказывают влияние на состав сополимера, снижая содержание МАА. Известно, что производные ряда МАА со связью $\text{C}=\text{O}$ — $\text{N}-\text{H}$ в расплаве и растворах неполярных растворителей образуют димеры. По данным ИК-спектроскопии эти димеры разрушаются молекулами растворителя, способными к образованию H-связи [3]. Исходя из этого, изменения в составе сополимера Ст — МАА правомерно связать с разрушением димеров МАА и заменой их комплексами с растворителем. Тот факт, что уксусная кислота не оказывает влияния на состав сополимера, по-видимому, свидетельствует о том, что димеры уксусной кислоты и МАА не разрушают друг друга. Это происходит потому, что стереохимия и размеры амидной и кар-

Значения r_1 , r_2 , Q , e МАА при сополимеризации в различных растворителях
(70°, 0,5% к весу мономеров динитрилаизомасляной кислоты (ДАК);
[растворитель]/[МАА] = 2,5)

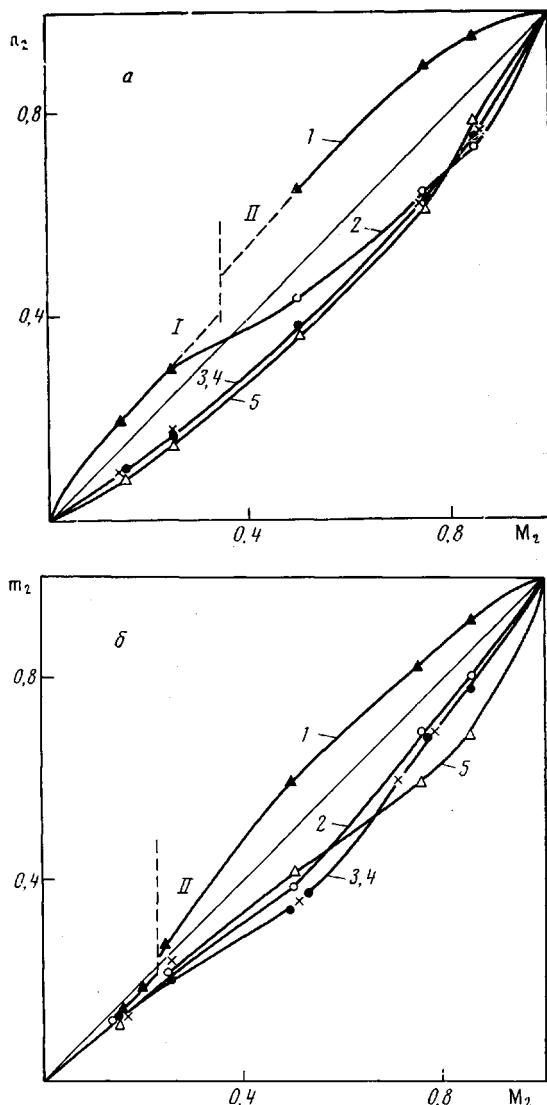
Мономеры	Растворитель	r_1	r_2	Q_2	e_2
Ст — МАА	Уксусная кислота	$0,65 \pm 0,03$	$0,35 \pm 0,01$	0,7	+0,7
MMA — МАА		$1,10 \pm 0,04$	$0,60 \pm 0,01$		
Ст — МАА	Этиловый спирт	$1,60 \pm 0,08$	$0,50 \pm 0,01$	0,44	-0,2
MMA — МАА		$1,20 \pm 0,07$	$0,70 \pm 0,03$		
Ст — МАА	Пиридин	$1,40 \pm 0,05$	$0,45 \pm 0,01$	0,5	-0,2
MMA — МАА		$1,00 \pm 0,03$	$0,68 \pm 0,03$		
Ст — МАА	Диметилформамид	$1,80 \pm 0,07$	$0,50 \pm 0,02$	0,45	-0,6
MMA — МАА		$1,05 \pm 0,02$	$0,30 \pm 0,01$		

Рис. 2. Кривые состава сополимеров Ст — МАА (a) и ММА — МАА (б), полученных в присутствии бензола (1), уксусной кислоты (2), этилового спирта (3), пиридина (4), диметилформамида (5); 70°, ДАК = 0,5 вес. %, $[\text{CH}_3\text{COOH}] / [\text{МАА}] = 1,4$; $[\text{растворитель}] / [\text{МАА}] = 2,5$; I — гомогенно, II — гетерофазно

боксильной групп замечено отличаются и «стыковка» двух соответствующих молекул в димер затруднена. «Нейтральность» уксусной кислоты имеет значение для определения невозмущенной активности МАА. Дело в том, что его сополимеризация в массе, как правило, гетерофазна, вследствие чего явления адсорбции могут исказить картину процесса. С другой стороны, большинство растворителей его сополимеров способны к образованию H-связей и, следовательно, могут оказать воздействие посредством разрушения димеров и образования H-комплексов*. Сополимеризация в уксусной кислоте лишена этих недостатков, и полученные при этом данные могут быть использованы для характеристики реакционной способности димеризованного МАА.

Кривые состава сополимеров Ст — МАА, метилметакрилат (ММА) — МАА в различных растворителях приведены на рис. 2. Значения r_1 и r_2 , рассчитанные методом Джоши — Капура, а также определенные последним графическим методом значения параметров Q , e приведены в таблице. Сополимеризация во всех случаях за исключением бензола гомогенна. Как отмечалось выше, за исходные условия можно брать данные сополимеризации в уксусной кислоте.

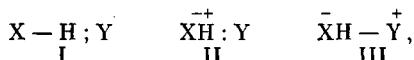
Из рис. 2 видно, что кривые состава в бензоле и уксусной кислоте совпадают в области гомогенной сополимеризации. В области гетерофазности кривая, отвечающая бензолу, характеризуется значительным обогащением сополимера МАА, что можно объяснить преимущественной адсорбцией последнего на твердой фазе. Механизм влияния адсорбции на состав сополимера нами рассмотрен ранее на примере гетерофазной сополимеризации MMA с метакриловой кислотой [4].



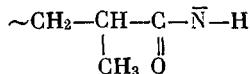
* Эти причины обусловливают разноречивый характер литературных данных по сополимеризации МАА.

Из данных таблицы следует, что при сополимеризации в пиридине, спирте, диметилформамиде Q МАА меньше, чем в уксусной кислоте. Это значит, что димер МАА обладает большей радикальной реакционной способностью по сравнению с комплексом. Аналогичная картина наблюдается для димеров и комплексов метакриловой и акриловой кислот, где повышенная активность димеров объясняется большей степенью делокализации электронов в димере [5]. Подобное объяснение применимо и для МАА, где также можно допустить, что вследствие переноса π-электронного облака через Н-связь димерное кольцо приобретает псевдоароматический характер [6], что способствует большей делокализации неспаренного электрона в радикале.

Параметр e при сополимеризации в уксусной кислоте, т. е. для димеров МАА, имеет положительные значения, при сополимеризации в остальных растворителях — незначительные отрицательные. Последнее может быть объяснено тем, что МАА в Н-комплексах с растворителями выступает как донор протона. Все вышеуказанное можно пояснить с помощью предельных структур Н-комплекса



где структуры II и III приводят к отрицательной поляризации молекулы — донора протона в реальном комплексе. Известно, что в первичных амидах связь $\text{N}-\text{H}$ имеет «кислый» характер ($pK = 15$ [7]) и, следовательно, даже в спиртах ($pK = 16 - 18$ [7]), не говоря уже о пиридине и диметилформамиде, МАА выступает как донор протона. В димере МАА поляризующие эффекты, вызванные образованием Н-связи, взаимно уравновешиваются, поскольку каждая молекула выступает одновременно как донор и акцептор. Кислый характер связи $\text{N}-\text{H}$ в МАА обусловливает не только рассмотренные выше особенности радикальной сополимеризации, но также способствует ступенчатой анионной полимеризации МАА в присутствии сильных оснований [8]. В этом случае активным центром является



Мы хотели бы подчеркнуть связь между радикальной полимеризацией и сополимеризацией в присутствии комплексообразователя и специфическими ионными процессами полимеризации. Последние обусловлены крайним случаем развития эффектов перераспределения электронных плотностей в комплексах мономеров и радикалов, в результате чего изменяется природа активного центра. Кроме примера амидов можно сослаться на связь механизмов радикальной сополимеризации винилпиридинов в присутствии слабых кислот [9] и специфической ионной полимеризации винилпиридинов в присутствии сильных кислот [10].

ММА очищали согласно [5, 9], МАА — перекристаллизацией из горячего бензольно-метанольного раствора ($T_{\text{пп}} = 104^\circ$). Инициатор (ДАК) очищали перекристаллизацией из изопропилового спирта. Растворители очищали в соответствии с общепринятыми методиками. Мономерные смеси обезгазивали. Методика очистки и анализа сополимеров аналогична приведенной ранее [11].

Выводы

1. При гомогенной радикальной сополимеризации метакриламида с метилметакрилатом и стиролом этанол, пиридин, диметилформамид влияют на состав сополимеров и относительные активности, — уксусная кислота не влияет.

2. Эффекты объясняны разрушением димеров метакриламида и образованием комплексов с растворителями, где метакриламид выступает в качестве донора протона. Определены параметры Q , e метакриламида в димерной форме и в виде комплексов.

Научно-исследовательский институт
химии при Горьковском государственном
университете

Поступила в редакцию
20 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Соколова, Л. А. Овсянникова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1822.
2. Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, В. Н. Кашаева, Высокомолек. соед., Б12, 381, 1970.
3. Т. А. Соколова, В. Н. Никитин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 511; Высокомолек. соед., 6, 1150, 1964.
4. Н. Н. Славницкая, Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, Высокомолек. соед., Б9, 887, 1967.
5. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая, Высокомолек. соед., А12, 553, 1970.
6. Д. Н. Шигорин, М. М. Шемякин, Л. А. Щукина, М. Н. Колосов, Ф. А. Менделевич, Докл. АН СССР, 108, 672, 1956; Д. Н. Шигорин, Н. С. Докунишин, Ж. физ. химии, 29, 1958, 1956.
7. Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, Госхимиздат, 1959.
8. Н. Wexler, Makromolek. Chem., 115, 262, 1968.
9. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая, В. Н. Вахрушева, Докл. АН СССР, 154, 1135, 1964.
10. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, О. В. Каргина, Докл. АН СССР, 161, 1131, 1965; В. А. Каргин, В. А. Кабанов, К. В. Алиев, Е. Ф. Разводовский, Докл. АН СССР, 160, 604, 1965.
11. Т. А. Штрайхман, А. А. Ваншайдт, Г. А. Петрова, Ж. физ. химии, 32, 512, 1958.

УДК 539.199:541.18+66.063.72

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОЙ ПЛАСТИФИКАЦИИ НА ТЕМПЕРАТУРУ РАЗЛОЖЕНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Г. Г. Ушакова, В. С. Ионкин, Р. С. Киселева,
Ф. А. Голикова, В. А. Воскресенский

В настоящее время считаются установленными представления о влиянии характера надмолекулярных структур на механические и другие физические свойства как кристаллических, так и аморфных полимеров [1]. Однако влияние надмолекулярных образований и типа пластификации на термические свойства полимеров исследовано в значительно меньшей степени [2]. В данной работе этот вопрос изучается на примере сус펜зионного поливинилхлорида (ПВХ) марки С-70, пластифицированного добавками каучуков с большей, чем у ПВХ термостабильностью.

Экспериментальные данные и их обсуждение

В качестве каучуков, вводимых в ПВХ, были использованы фторкаучук (ФК) марки СКФ-32 и бутилкаучук (БК). Совмещение каучуков с ПВХ осуществляли на фрикционных вальцах при 155—160° в присутствии термостабилизатора ПВХ (стеарат кальция — 3 вес. %). Кривые ДТА снимали на пирометре ФРУ-64 при скорости нагрева 4 град./мин в интервале температур 20—300°.

Из кривых ДТА, приведенных на рис. 1, видно, что чистые ФК и БК стабильны во всей области исследуемых температур, в то время как для ПВХ при 251° наблюдается его разложение. Температура разложения