

распределения проходит сдвиг малоуглового рефлекса в сторону меньших углов, что и приводит к увеличению d_p . Следует отметить, что для ПЭ в отличие от исследованных нами фторполимеров лучшие результаты дает использование функции H_1 [16].

Авторы искренне благодарны Д. Я. Цванкину за ценные замечания, сделанные им при чтении рукописи.

Выводы

Показано, что в ориентированных тонких пленках и блочных образцах ПВФ₂ и П(ВФ₂—ТФЭ), подвергнутых идентичной обработке, конечная кристаллическая и надмолекулярная структуры сходны. Величины больших периодов и размеры кристаллитов в направлении оси текстуры в этих образцах совпадают при обработке малоугловых рентгеновских данных по методике, основанной на использовании статистических функций распределения.

Поступила в редакцию
28 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. G. S. Yeh, P. H. Geil, J. Macromolec. Sci., B2, 29, 1968.
2. P. Ingram, A. Peterlin, J. Polymer Sci., B2, 739, 1964.
3. K. Sakaoku, A. Peterlin, Makromolek. Chem., 108, 234, 1967.
4. K. Kabayashi, T. Nagasawa, J. Polymer Sci., C15, 163, 1966.
5. G. S. Yeh, P. H. Geil, J. Macromolec. Sci., B1, 251, 1967.
6. K. O'Leary, P. H. Geil, Makromolek. Chem., 118, 77, 1968.
7. Е. Л. Гальперин, В. Ф. Миндрул, Высокомолек. соед., Б11, 697, 1969.
8. Е. Л. Гальперин, В. Ф. Миндрул, В. К. Смирнов, Высокомолек. соед., А12, 1949, 1970.
9. Е. Л. Гальперин, В. Ф. Миндрул, Кристаллография, 16, 999, 1971.
10. A. Peterlin, S. Sakaoku, J. Appl. Phys., 38, 4152, 1969.
11. A. Peterlin, J. Polymer Sci., C18, 123, 1967.
12. Б. П. Космынин, Е. Л. Гальперин, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., А12, 1254, 1970.
13. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., А11, 2652, 1969.
14. Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 6, 2078, 2083, 1964.
15. Д. Я. Цванкин, Диссертация, 1970.
16. Д. Я. Цванкин, Я. А. Зубов, А. И. Китайгородский, J. Polymer Sci., C16, 4081, 1968.

УДК 541.64:547(82+36)

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА С ХЛОРГИДРАТОМ 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА В ПРИСУТСТВИИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА Mn³⁺

А. Ф. Николаев, Л. Д. Ловягина, Н. В. Мейя

Сополимеризация винилацетата (ВА) с 2-метил-5-винилпиридином (МВП) изучена мало, так как эти соединения плохо сополимеризуются в присутствии обычных инициаторов радикального типа. Вычисленные нами на основании литературных данных [1] значения констант сополимеризации оказались для ВА и МВП $r_1 = 0$, $r_2 = 30$ соответственно.

Одним из перспективных способов изменения активности мономеров при сополимеризации является введение различных добавок, которые могут образовывать комплексные соединения с реакционноспособными мономерами. В работе [2] показано, что при переходе от МВП-основания к его солевой форме активность и электронная плотность двойной связи значительно меняются. Активность ВА также может быть изменена путем ком-

плексообразования с триацетилацетонатом Mn(ТАМ) [3], который служит одновременно инициатором полимеризации.

Нами изучены некоторые аспекты сополимеризации ВА с хлоргидратом МВП (ХГМВП) в присутствии ТАМ.

Экспериментальная часть

ВА и МВП перед опытом подвергали фракционной перегонке; их физические константы соответствовали литературным данным [2, 3]: для МВП n_D^{20} 1,5454, т. кип. 75° / 15 мм; для ВА n_D^{20} 1,3958, т. кип. 73°.

ТАМ получали по методике, описанной в работе [3], и очищали переосаждением из бензольного раствора в петролейный эфир. После сушки при 40—50° (10—20 мм) он имел элементный состав, соответствующий расчетному. ХГМВП готовили по методике [2].

Сополимеризацию проводили в 50%-ном водно-этанольном растворе в дегазированных ампулах при 0—25°. В качестве инициатора использовали ТАМ в количестве 0,017 моль/л. Сополимеры выделяли из водно-этанольного раствора осаждением в ацетоне.

Для получения сополимера в несолевой форме проводили нейтрализацию его водных растворов 0,5 н. раствором KOH при энергичном перемешивании. Величину характеристической вязкости $[\eta]$ нейтрализованных сополимеров, переосажденных из 1—2%-ного раствора в ацетоне в диэтиловый эфир, определяли в метаноле при 20°. Состав сополимеров определяли по содержанию азота методом Дюма [4] и по содержанию Cl, методом потенциометрического титрования 0,1 н. раствором AgNO_3 . Значения констант сополимеризации r_1 и r_2 определены по методу Файнемана — Росса с уточнением состава субстрата поправкой на гидролиз ВА, который не превышал 5%. Величины удельной активности Q и полярности e рассчитывали по схеме Алфрея и Прайса. Убыль Mn^{3+} в системе изучали по УФ-спектрам. Спектры снимали на приборе СФ-4 в кварцевых кюветах с толщиной слоя 0,005 мм при длине волн 325 мк.

Обсуждение результатов

При исследовании сополимеризации ВА с ХГМВП в присутствии ТАМ было установлено, что процесс протекает с большой скоростью при 0—25°. Общая энергия активации реакции составляет 16 ± 1 ккал/моль. В литературе отмечалось, что полимеризация в присутствии ТАМ протекает по радикальному механизму [3]. Наблюданное нами пониженное значение энергии активации связано, очевидно, с образованием редокс-системы ТАМ — анион кислоты, образующейся при гидролизе ХГМВП, аналогично тому, как это предложено в [5], и находится в соответствии с данными по полимеризации ХГМВП в присутствии ТАМ [6].

Результаты опытов по изучению зависимости выхода сополимеров от продолжительности реакции, а также скорости сополимеризации v и $[\eta]$ от состава мономерной смеси (рис. 1, 2) показывают, что с увеличением содержания ВА в смеси наблюдается уменьшение выхода, скорости сополимеризации и характеристической вязкости сополимера. При этом во всех случаях кривые зависимости выхода сополимера от продолжительности реакции стремятся к насыщению при неполной конверсии, и изменение температуры реакции практически не приводит к увеличению предельного выхода сополимера (рис. 3).

Исследование распада ТАМ в условиях сополимеризации ВА с ХГМВП в интервале мольных соотношений мономеров от 1 : 9 до 9 : 1 показало, что скорость восстановления Mn^{3+} на начальном участке кинетической кривой хорошо коррелирует со скоростью сополимеризации (рис. 1). Причины прекращения реакции, несмотря на присутствие в системе Mn^{3+} , требуют специального изучения.

На основании данных о составе полученных сополимеров были рассчитаны константы сополимеризации r_1 и r_2 и вычислены величины удельной активности Q_2 (0,24) и полярности e_2 (0,11) для ХГМВП ($Q_1 = 0,06$; $e_1 = 1$ [3]).

Приведенные в таблице данные свидетельствуют о том, что комплексообразование оказывает большое влияние на активность мономеров. Сравнение систем 4 и 5 (таблица) показывает, что в присутствии ТАМ r_2 уменьшается примерно в 2 раза, что может быть объяснено повышением активности мономера ВА за счет комплексообразования его с ТАМ (методом ИК-спектроскопии показано, что МВП с ТАМ комплексов не образует). Из сравнения системы 4 и систем 1–3 видно, что константа r_2

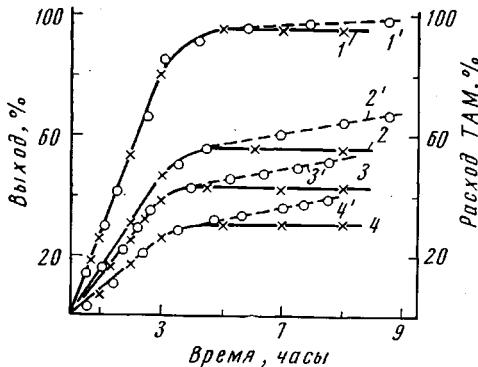


Рис. 1

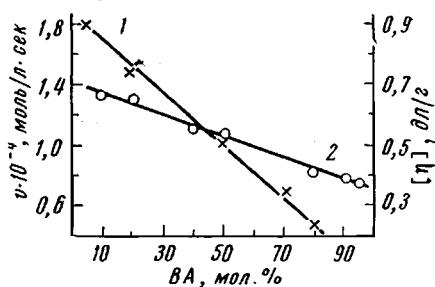


Рис. 2

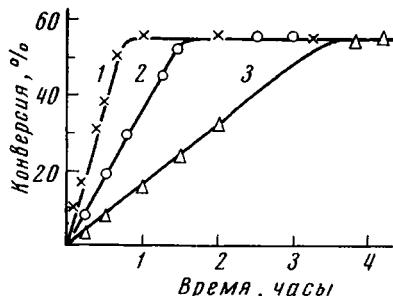


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость выхода сополимера ВА и ХГМВП (1–4) и расхода ТАМ (1'–4') от продолжительности реакции при 0°; здесь и на рис. 2, 3 концентрация ТАМ 0,017 и смеси мономеров 2,4 моль/л в среде 50%-ного этанола. Содержание ВА в исходной смеси, мол. %: 1, 1' – 5; 2, 2' – 50; 3, 3' – 60; 4, 4' – 95

Рис. 2. Зависимость скорости сополимеризации ВА и ХГМВП в 50%-ном этаноле при 0° (1) и [η] сополимеров (2) от смеси мономеров

Рис. 3. Зависимость выхода сополимеров ВА и ХГМВП от продолжительности реакции при 20° (1); 10° (2) и 0° (3); ВА : ХГМВП = 1 : 1

снижается еще примерно в 4 раза. Это, по-видимому, связано с изменением реакционной способности ХГМВП по сравнению с МВП. Значения r_1 и r_2 показывают, что оба радикала ВА и ХГМВП преимущественно реагируют с мономером ХГМВП. Это подтверждается также значениями разностей энергий активации реакций, рассчитанных из данных, приведенных в таблице: $E_{21} - E_{22} = 400$, а $E_{12} - E_{11} = -700$ кал/моль, т. е. энергия

Константы сополимеризации r_1 и r_2 ВА и ХГМВП

Система, №	Смеси мономеров	Инициатор	T, °C	r_1	r_2
1	ВА – ХГМВП	ТАМ	0	$0,05 \pm 0,02$	$4,6 \pm 0,1$
2	ВА – ХГМВП	То же	10	$0,06 \pm 0,02$	$4,0 \pm 0,1$
3	ВА – ХГМВП	»	20	$0,08 \pm 0,03$	$3,8 \pm 0,1$
4	ВА – МВП	»	70	0	$15 \pm 2,0$
5	ВА – МВП	Динитрил азизомасляной кислоты	65	0	$30 \pm 4,0$

активации при присоединении мономера ХГМВП к обоим радикалам гораздо меньше, чем мономера ВА. Расчет вероятностей образования связей $-M_1-M_2$; $-M_1-M_1$; $-M_2-M_2$; $-M_2-M_1$ – также показал, что ВА вклю-

чен в полимерную цепь лишь в виде одиночных звеньев. Между тем ХГМВП образует последовательности значительной величины. С повышением содержания ВА в мономерной смеси состав сополимера меняется в основном за счет увеличения числа одиночных звеньев ВА.

При сополимеризации ВА с ХГМВП в присутствии ТАМ удалось получить сополимеры различного состава, содержащие до 30 мол. % ВА.

Выводы

1. Изучение сополимеризации винилацетата (ВА) с хлоргидратом 2-метил-5-винилипирива (ХГМВП) в присутствии триацетилацетоната марганца (ТАМ) показало, что процесс протекает с большой скоростью уже при температурах 0–25°. Энергия активации реакции 16 ккал/моль.

2. Вычисленные константы сополимеризации r_1 и r_2 , хотя и свидетельствуют о значительном изменении активности ВА за счет комплексообразования с ТАМ и метилвинилипирива с HCl, но все же определяют преимущественное включение в цепь сополимера многих звеньев ХГМВП и содержание лишь одиночных звеньев ВА.

Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
31 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Lewis, I. Lang, J. Polymer Sci., 54, 411, 1962.
2. В. Г. Каркозов, Р. К. Гавурина, Высокомолек. соед., А10, 835, 1968.
3. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, И. И. Дувакина, Высокомолек. соед., А10, 1806, 1968.
4. В. А. Баландина, Д. Б. Гурвич, М. С. Клещева, А. П. Николаева, В. А. Никитина, Е. М. Новикова, Анализ полимеризационных пластмасс, изд-во «Химия», 1967, стр. 138.
5. Ю. В. Коршак, Т. И. Бевза, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., Б11, 794, 1969.
6. Л. Д. Ловягина, Н. В. Мейя, А. Ф. Николаев, Ж. прикл. химии, 44, 2056, 1971.

УДК 541.64:536.58

О ВЛИЯНИИ СОСТАВА СМЕСЕЙ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА И ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ ХРУПКОСТИ

В. В. Казанцева, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский

Ранее [1] на примере полиэтилентерефталата и поликарбоната нами было показано, что температура хрупкости аморфно-кристаллического полимера закономерно возрастает с увеличением степени кристалличности.

Таким образом было показано, что хрупкость аморфно-кристаллического полимера не обязательно появляется при его температуре стеклования, как это следовало из работ [2, 3].

Представляло интерес проверить справедливость выводов, сделанных в работе [1] не на полимере одного и того же химического строения (по разной степени кристалличности), а на смесях двух полимеров, находящихся в разных фазовых состояниях. Иными словами, интересно было проследить, как меняется температура хрупкости T_{cr} образцов с разным содержанием аморфной и кристаллической фаз.