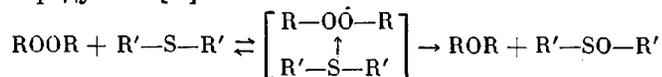


со способностью сульфидов реагировать с перекисями с образованием неактивных продуктов [9]



В связи с этим не ясен вопрос о причинах, обуславливающих полимеризацию тиоалкилакрилатов в эмульсии при применении в качестве инициаторов персульфатов. Кажущееся противоречие может быть устранено, если учесть, что в водных растворах существует персульфат-анион, не способный к образованию донорно-акцепторного комплекса с электродонорной сульфидной серой и что сульфидная сера способна в этих условиях существовать в виде сульфонийкатиона ($\text{RSR} + \text{HOH} \rightarrow \rightarrow [\text{R}-\text{SH}-\text{R}]^+\text{OH}^-$).

В пользу сказанного свидетельствуют данные ИК-спектров полимеров, полученные с применением персульфата натрия. Оказалось, что в них отсутствуют полосы в области 1050 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям сульфоксидной группы.

Выводы

1. Взаимодействием β -хлорэтилакрилата или метакрилата с сульфидом или полисульфидом натрия получены и охарактеризованы ранее не описанные диакриловые и диметакриловые эфиры диэтиленсульфидов, содержащие в молекуле от одного до четырех атомов серы.

2. При поликонденсации дихлорэтана и дихлордиэтилового эфира с сульфидом натрия, при использовании в качестве телогенов метакрилата калия или β -хлорэтилакрилата образования диакрилатолигиоалкиленсульфидов не наблюдается.

3. Полимеризация полученных мономеров в блоке перекисными соединениями не вызывается; в эмульсии в присутствии окислительно-восстановительной системы персульфат — бисульфид получены пространственно-сетчатые полимеры, обладающие более низкими температурами стеклования и большей термостойкостью по сравнению с их кислородными аналогами.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
22 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967.
2. А. М. Рабиа, Диссертация, 1966.
3. K. Mc-Curdy, I. Prager, J. Polymer Sci, A2, 1185, 1964.
4. I. Prager, K. Mc-Curdy, C. Paiman, J. Polymer Sci, A2, 1941, 1964.
5. А. А. Берлин, Н. В. Варламова, О. Г. Сельская, Ю. М. Сивергин, Высокомолек. соед., 8, 1733, 1966.
6. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, В. Г. Шашкова, О. Г. Сельская, Пласт. массы, 1971, № 1, 15.
7. E. Diversand, T. Shimidsu, J. Chem. Soc., 45, 275, 1884.
8. А. А. Берлин, А. М. Рабиа, Ж. органич. химии, 2, 73, 1966.
9. K. U. Ingold, Chem. Revs., 61, 563, 1961.

УДК 541.64 : 547(424+82)

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И N-ВИНИЛТИОПИРРОЛИДОНА С ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬДИМЕТАКРИЛАТОМ

В. В. Коршак, Л. Б. Зубакова, Л. Я. Никифорова

Рядом авторов исследована сополимеризация N-винилпирролидона (N-ВП) и N-винилтиопирролидона (N-ВТП) с различными винильными и аллильными мономерами: стиролом, метилметакрилатом, винилхлоридом,

винилацетатом, аллилидендиацетатом, а также совместная сополимеризация N-ВП и N-ВТП [1–5].

Винил- и аллиллактиды представляют интерес как исходные мономеры для получения комплексообразующих сорбентов [6].

Исследование реакции сополимеризации N-ВП и N-ВТП с диенами позволяет найти возможность получения сорбентов трехмерной структуры с регулярным чередованием звеньев мономеров.

В данной работе были определены константы сополимеризации N-ВП и N-ВТП с триэтиленгликольдиметакрилатом (ТГМ-3) в присутствии динитрила азоизомаэляной кислоты (ДАК).

Экспериментальная часть

N-ВТП очищали двукратной перекристаллизацией из *n*-гептана; т. пл. 66–67°. N-ВП очищали двукратной перегонкой и отбирали фракцию с т. кип. 71–72°/3 мм. n_D^{20} 1,5130.

ТГМ-3 очищали трехкратным пропусканием через слой прокаленной Al_2O_3 .

ДАК трижды перекристаллизовывали из этилового спирта.

Сополимеризацию проводили в запаянных ампулах в атмосфере азота при 60°. Концентрация инициатора составляла 1% от суммы мономеров.

Продукты сополимеризации экстрагировали в аппарате Сокслета ацетоном в случае N-ВП и диметилформамидом — в случае N-ВТП. Сополимеры сушили в вакууме при 30–40° до постоянного веса.

Состав сополимера определяли по содержанию азота, полученные результаты приведены в таблице.

Сополимеризация ТГМ-3 (M_2) с N-ВП или N-ВТП (M_1)

Содержание M_1 в исходной смеси, мол. %	Конверсия M_1 , вес. %	Содержание азота в сополимере, %	Содержание звеньев m_1 в сополимере, мол. %	Содержание M_1 в реакционной смеси, мол. %
Сополимеризация N-ВП и ТГМ-3				
95,70	2,89	2,36	37,35	93,91
90,84	3,73	2,22	35,62	89,51
85,25	5,69	1,99	32,68	83,39
71,27	2,43	0,63	12,00	70,98
51,50	9,13	1,08	19,54	49,72
Сополимеризация N-ВТП и ТГМ-3				
95,54	12,79	4,7	63,21	87,46
89,65	6,19	2,7	42,68	87,01
82,85	4,3	2,3	37,76	81,25
67,42	16,82	1,2	22,36	63,66
47,03	9,39	0,6	11,79	45,96
34,15	8,54	0,9	17,98	32,62

Для нахождения констант сополимеризации r_1 и r_2 был использован аналитический метод вычисления линеаризацией с использованием симметричных уравнений, позволяющий также вычислить среднеквадратичные ошибки определения [7]. Этот метод был избран потому, что он в равной степени применим к экспериментам, описываемым дифференциальным уравнением Майо — Льюиса, приближенным интегральным уравнением Уоллинга — Бриггса и точным интегральным уравнением Майо — Льюиса.

Были рассчитаны активности мономеров Q и e по методу Штрайхмана [8]. В качестве эталонного мономера был использован ТГМ-3, для которого величины Q и e были ранее рассчитаны по r_1 и r_2 и сравнены с литературными данными для этиленгликольдиметакрилата [9, 10].

Обсуждение результатов

Значения констант сополимеризации приведены ниже.

M_1	M_2	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$
N-ВТП	ТГМ-3	$0,075 \pm 0,03$	$5,8 \pm 0,56$	0,44	13,2	0,17
N-ВП	ТГМ-3	$0,021 \pm 0,01$	$14,9 \pm 3,5$	0,31	47,6	0,07

Из рисунка и приведенных выше данных видно, что во всех случаях $r_1 < 1$, $r_2 > 1$.

Значения $1/r_2$ свидетельствуют о том, что N-ВТП более активен по отношению к радикалу ТГМ-3, чем N-ВП.

Рассчитанные величины $1/r_1$ показывают большую активность радикала N-ВП по сравнению с радикалом N-ВТП по отношению к обоим мономерам, причем их активность к мономеру ТГМ-3 в обоих случаях больше, чем к своим мономерам. Во всех случаях $r_1 \cdot r_2 < 1$, что свидетельствует о склонности звеньев к чередованию.

Величины удельных активностей Q и факторов полярности e равны: для ТГМ-3 — 1,44 и 0,7; для N-ВП — 0,04 и -0,38; для N-ВТП — 0,13 и -0,21 соответственно.

Большая активность в реакции сополимеризации N-ВТП по сравнению с N-ВП может быть объяснена большей электроотрицательностью атома кислорода по сравнению с серой и соответственно более сильным смещением π -электронов двойной связи N-ВП, затрудняющим гомолитическое расщепление связи с образованием свободного радикала. При ионном механизме реакции сополимеризации картина, по-видимому, будет обратной.

Значения Q и e для N-ВП отличаются от литературных данных [10] в сторону занижения, что может быть объяснено определением этих величин при сополимеризации мономеров, один из которых является дивинильным компонентом (ТГМ-3).

Выводы

1. Изучена сополимеризация N-винилпирролидона (N-ВП) и N-винилтиопирролидона (N-ВТП) с триэтиленгликольдиметакрилатом (ТГМ-3). Относительные константы сополимеризации для N-ВП — ТГМ-3: $r_1 = 0,021 \pm 0,01$ и $r_2 = 14,9 \pm 3,5$; для N-ВТП — ТГМ-3: $r_1 = 0,075 \pm 0,03$ и $r_2 = 5,8 \pm 0,56$.

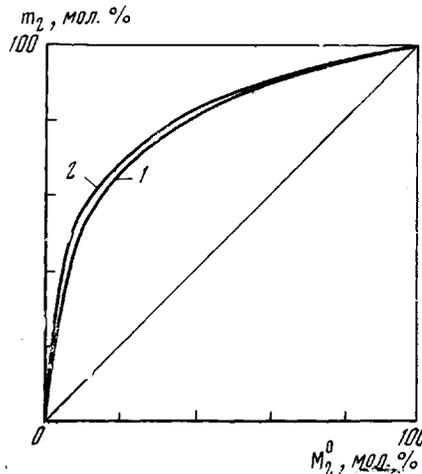
2. Рассчитанные значения Q и e свидетельствуют о большей активности N-ВТП ($Q = 0,13$; $e = -0,21$) по сравнению с N-ВП ($Q = 0,04$; $e = -0,38$) при сополимеризации с ТГМ-3.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
9 VIII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. J. F. Bork, L. E. Coleman, J. Polymer Sci., **43**, 413, 1960.
2. С. Н. Сивидова, А. А. Аветисян, Г. С. Колесников, Ф. П. Сидельковская, А. С. Тевлина, Высокомолек. соед., **7**, 2164, 1965.
3. L. E. Coleman, J. E. Bork, J. Polymer Sci., **8**, A-1, 2073, 1970.
4. J. W. Breitenbach, H. Edelhauser, Ricerca Scient., **25A**, 242, 1965.
5. Т. Т. Минакова, Ф. П. Сидельковская, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1880.
6. Авт. свид. 276414, 1970; Бюлл. изобретений, 1970, № 23.
7. А. И. Езриелев, Э. Л. Брохина, Е. С. Роскин, Высокомолек. соед., **A11**, 1670, 1969.
8. Г. А. Петрова, Г. А. Штрайхман, А. А. Ваншейдт, Ж. физ. химии, **33**, 1246, 1959.
9. Л. Б. Зубакова, Диссертация, 1962.
10. Д. Хэм, Соплимеризация, изд-во «Химия», 1970, стр. 600.



Зависимость содержания ТГМ-3 (m_2) в сополимерах с N-ВП (1) и N-ВТП (2) от содержания ТГМ-3 (M_2) в исходной смеси