

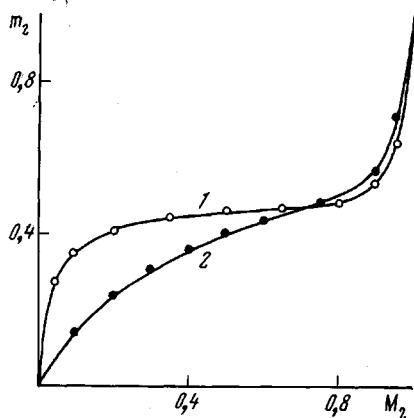
СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛИЛ- И МЕТАКРИЛИЛХЛОРИДА С ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ

**Ш. Наджимутдинов, А. С. Тураев, А. Базарбаев,
Х. У. Усманов**

Полимеризация и сополимеризация хлорангидридов акриловой и метакриловой кислот исследованы мало [1—4].

Цель настоящей работы — исследование сополимеризации акрилилхлорида (AX) и метакрилилхлорида (MAX) с винилпирролидоном (ВП).

Исследуя реакцию сополимеризации при неглубоких степенях превращения, определяли константы сополимеризации. Как видно из рисунка,



Зависимость состава сополимеров AX—ВП (1) и MAX—ВП (2) от состава исходной смеси мономеров; m_2 — содержание ВП в сополимере, M_2 — в исходной смеси

в широких интервалах состав мономеров мало влияет на состав сополимера, и при сополимеризации этих систем хлорангидриды более активны, следствием чего является обогащение сополимера хлорангидридным компонентом.

Константы сополимеризации систем AX—ВП и MAX—ВП, определенные по известному методу Майо—Льюиса, и факторы активности, рассчитанные по уравнению Альфрея—Прайса, имели следующие значения ($e_2 = -1,14$; $Q_2 = 0,14$ [5]): $r_1 = 0,15$ и $0,58$; $r_2 = 0,035$ и $0,05$; $r_1 \cdot r_2 = 0,00525$ и $0,029$, $e_1 = 1,15$ и $0,74$; $Q_1 = 0,293$ и $0,324$ при 50 и 70° для AX и MAX соответственно.

Произведение констант сополимеризации в этих системах намного меньше единицы, т. е. мономеры обладают сильной тенденцией к чередованию; оно сильнее выражено в AX.

Интересно отметить, что ВП с хлорангидридами дает комплекс с переносом заряда из-за сильного донорно-акцепторного взаимодействия, и можно предположить, что этот комплекс будет участвовать в сополимеризации. Поэтому найденные значения r_1 и r_2 являются кажущимися величинами, ибо они связывают составы сополимеров с исходным составом мономеров только в принятых условиях реакции, и не могут быть применены для сравнительной оценки реакционной способности данных мономеров, так как метод Майо и Льюиса не учитывает эти взаимодействия.

Экспериментальная часть

Характеристики исходных веществ соответствовали литературным данным. AX и MAX синтезировали по методике [6, 7].

Сополимеризацию проводили со свежеперегнанными мономерами в стеклянных ампулах откаченных до глубокого вакуума, в растворе в диоксане при концентрации мономеров 5 моль/л.

Условия реакции: система AX — ВП — $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК), 50° , время полимеризации 2 часа; MAX — ВП — $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л ДАК, 70° , время полимеризации 22 часа.

Полученные сополимеры осаждали толуолом из раствора в диоксане, переосаждали из эфира и сушили до постоянного веса в вакууме.

Составы сополимеров рассчитывали по содержанию азота (метод Дюма).

ЛИТЕРАТУРА

1. R. S. Schulz, P. Elzeg, *Chimia*, **13**, 235, 1959.
 2. X. У. Усманов, Ш. Наджимутдинов, Т. Халиков, Высокомолек. соед., **Б13**, 827, 1971.
 3. G. Smets, A. Poort, G. L. Dunkan, *J. Polymer Sci.*, **54**, 65, 1961.
 4. С. А. Ростовцева, Высокомолек. соед., **Б12**, 588, 1970.
 5. F. Lewis, J. Young, *J. Polymer Sci.*, **54**, 411, 1961.
 6. G. H. Stempel, R. P. Gross, R. P. Mariella, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 2299, 1950.
 7. А. А. Берлин, Т. А. Макарова, *Ж. общ. химии*, **21**, 1267, 1951.
-

УДК 541.64 : 539

ОБ ЭЛЕКТРОННОМ СТРОЕНИИ МОЛЕКУЛ КАРБИНА

И. В. Станкевич, О. Б. Томилин

Электронное строение макромолекул карбина исследовалось в ряде работ [1–3]. В [1] методом Паризера – Парра – Попла с использованием циклической модели и некоторого эмпирического уравнения, связывающего длину связи с ее порядком, было показано, что в бесконечной гомоатомной линейной системе должно существовать незначительное альтернирование длин связей. В работе [4], используя эмпирическую зависимость между длиной связи и ее заселенностью по Мулликену, методом Гофмана были рассчитаны молекулы общей формулы C_nH_2 , C_nH_4 , C_n , где $n \leq 17$. Было показано, что влияние концевых групп несущественно скавывается на электронном строении частей этих соединений, удаленных от их концов. Общим для этих работ было проведение самосогласования по длинам связей на основании некоторых эмпирических уравнений. Как было отмечено в [4], такая процедура может приводить к конфигурациям, которые не соответствуют минимуму энергии системы.

Согласно гипотезе, выдвинутой в [5], карбин состоит из макромолекул полинового $H-[C=C-]_n-H$ (I) и кумулевого $H_2C-[=C=C=]_n-CH_2$ (II) типов. Кроме того, в этих соединениях сумма длин соседних C—C-связей приблизительно одинакова и составляет в I — 2,6, в II — 2,58 Å.

При большом числе атомов концевые эффекты не должны заметно скаваться на строении частей молекул, достаточно удаленных от их концов. Поэтому для того, чтобы качественно изучить характер альтернирования длин связей в таких системах *, мы выбрали бесконечную линейную гомоатомную систему, состоящую из атомов углерода, в которой сумма длин двух соседних C—C-связей r_1 и r_2 равна 2,6 Å.

В настоящей работе в валентном приближении обсуждается электронное строение такой модели. В качестве основной энергетической характеристики было выбрано среднее значение $E_{cp}^{(\sigma+\pi)}$ полной энергии σ- и π-электронов, приходящейся на один элементарный фрагмент, который образован двумя атомами углерода. Эта величина определялась как предел (при $n \rightarrow \infty$) отношения полной энергии $E^{(\sigma+\pi)}(n)$ σ- и π-электронов для циклической системы C_{2n} к числу элементарных фрагментов

$$E_{cp}^{(\sigma+\pi)} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{E^{(\sigma+\pi)}(n)}{n} \quad (1)$$

Цель нашей работы — исследование зависимости величины $E_{cp}^{(\sigma+\pi)}$ от

* Подробный анализ причин, приводящих в π-электронном приближении к возникновению альтернирования в длинах связей линейных гомоатомных системах, содержится в [6].