

скопии, согласно которым ароматические ядра полимера не содержат атомов хлора, сигнал, полученный на ЯКР-спектре, следует отнести к сигналу CHCl_2 -группы; CCl_3 -группы в продуктах методом ЯКР обнаружены не были.

Исследование степени упорядоченности хлорированных ПК методом рентгеноструктурного анализа показало (рис. 2, в), что с повышением содержания хлора в продуктах хлорирования степень их упорядоченности понижается и при содержании 39% Cl упорядоченность практически отсутствует.

Понижение степени упорядоченности продуктов хлорирования ПК, очевидно, вызвано большим объемом атомов хлора, понижающих скорость кристаллизации и препятствующих плотной упаковке макромолекул [13].

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

Поступила в редакцию
4 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, В. О. Ананиашвили, Тр. МХТИ, вып. 56, 1970, стр. 201.
2. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, В. О. Ананиашвили, Высокомолек. соед., Б12, 548, 1970.
3. W. J. Jackson, Y. R. Caldwell, K. P. Perry, J. Appl. Polymer Sci., 12, 1713, 1968.
4. Химические реакции полимеров, т. 2, под ред. Е. Феттеса, «Мир», 1967.
5. У. Уотерс, Химия свободных радикалов, Изд-во иностр. лит., 1948.
6. M. Tomikawa, H. Kaji, K. Ueda, Kobunshi Kagaku, 24, 266, 385, 1971. Chem. Abstrs, 68, 40263, 1968.
7. С. Мидзусима, Строение молекул и внутреннее напряжение вращения, Изд-во иностр. лит., 1957.
8. M. Davis, J. Chem. Phys., 16, 267, 1968.
9. J. A. Gross, R. B. Richards, H. A. Willos, Disc. Faraday Soc., 9, 235, 1950.
10. F. F. Bentley, L. D. Smithson, A. L. Bozek, Infrared Spectra and Characteristic Frequencies 700–300 cm^{-1} , N. Y., 1968.
11. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами, кн. I, под ред. Я. М. Варшавского и И. Ф. Луценко, «Химия», 1967.
12. Г. К. Семин, Ж. общ. химии, 6, 916, 1965.

УДК 541.64:547 (538.141+322):546.47

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТИЛАКРИЛАТА С ВИНИЛИДЕНХЛОРИДОМ И СТИРОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО ЦИНКА

З. А. Тихонова, Н. Н. Славницкая, Ю. Д. Семчиков,
А. В. Рябов

Большинство работ в области полимеризации и сополимеризации в присутствии комплексообразующих солей выполнено с метилметакрилатом (ММА), тогда как акриловые эфиры изучены недостаточно. Между тем, имеются отдельные данные, указывающие, что кинетические эффекты комплексообразования существенно различаются для MMA и акриловых эфиров [1–3]. С целью более детального выявления закономерностей сополимеризации акриловых эфиров в присутствии солей нами исследована сополимеризация бутилакрилата (БА) с винилиденхлоридом (ВДХ) и стиролом (Ст).

Наиболее примечательным эффектом сополимеризации ВДХ – БА в присутствии ZnCl_2 является значительное возрастание степени чередования (рис. 1, а). Этот эффект существенно отличает БА от MMA. При сополимеризации последнего с ВДХ добавки ZnCl_2 вызывает лишь дополнительное обогащение сополимера MMA [1]. Из рис. 1, б следует, что при сополимеризации Ст – БА добавки ZnCl_2 приводят к развитию предельного по величине эффекта чередования ($r_1^{\text{зФ}}, r_2^{\text{зФ}} \rightarrow 0$). При $[\text{ZnCl}_2]/[\text{БА}] >$

>0,5 состав сополимера не зависит от состава мономерной смеси, что свидетельствует об образовании сополимера с регулярным чередованием звеньев. По данным работ [1, 4] при сополимеризации MMA со стиролом в присутствии $ZnCl_2$ r_1^{sp} , r_2^{sp} также значительно поникаются, однако эффективная величина активности MMA уменьшается лишь до 0,2. Мы

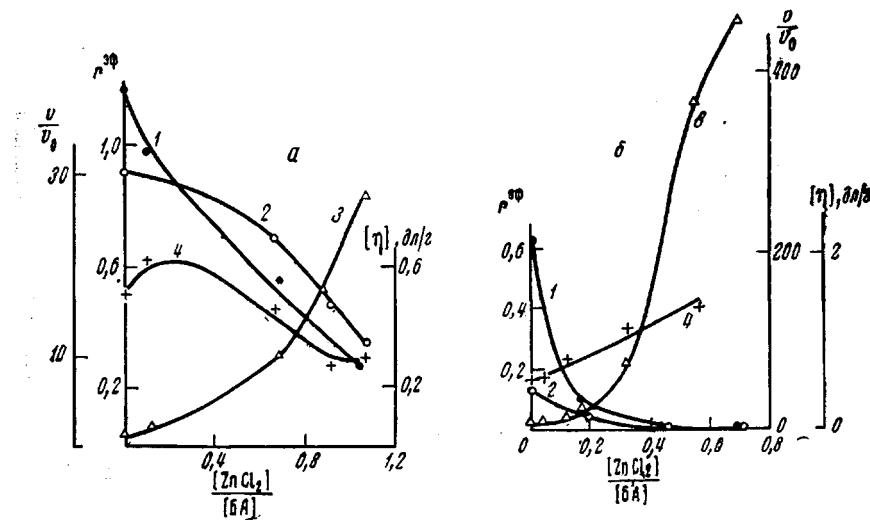


Рис. 1. Сополимеризация ВДХ (M_1)—БА (а) и Ст (M_2)—БА (б) в присутствии $ZnCl_2$, при 22° и концентрации инициатора (дизиклогоексилпероксидикарбонат) $7,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л:

1 — r_1^{sp} , 2 — r_2^{sp} , 3 — относительные скорости сополимеризации эквимольной смеси сомономеров (v_0 — скорость сополимеризации в отсутствие $ZnCl_2$); 4 — $[\eta]$ полученных сополимеров

полагаем, что более яркое проявление эффектов чередования в системах, содержащих БА, обусловлено большей положительной поляризацией реакционных центров мономера и радикала роста БА в комплексе с $ZnCl_2$; для

Зависимость характеристической вязкости сополимеров от глубины превращения при различных условиях

Глубина превращения, %	Спонтанная сополимеризация			Инициируемая сополимеризация [ДЦК] = $7,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л	
	[η] (dl/g) при $[ZnCl_2]/[BA]$, равных				
	0,15	0,5	0,15 (0,5–0,6% RSH)	0,15	0,5
5	2,0	1	0,2	0,74	1,2
10	2,3	2	0,3	0,70	1,2
20	3,7	4	0,6	0,75	1,3
30	4,3	5	1,2	0,74	1,3
40	4,5	7	1,4	0,75	1,3
50	—	7	—	0,75	1,3

MMA их поляризация, по-видимому, меньше из-за электронодонорного действия метильной группы.

Из рис. 1 следует, что скорость сополимеризации эквимольной смеси ВДХ — БА в присутствии $ZnCl_2$ увеличивается на порядок, тогда как скорость сополимеризации эквимольной смеси Ст — БА увеличивается на два порядка. Для последней системы при фиксированном содержании $ZnCl_2$ имеет место экстремальная зависимость скорости сополимеризации от состава мономерной смеси, причем максимальные скорости отвечают эквимольным смесям мономеров. Это обстоятельство указывает на то, что активирующее действие добавок $ZnCl_2$ в данной системе связано с резким

возрастанием эффективных скоростей реакций перекрестного роста мономеров. Для системы Ст — БА — $ZnCl_2$ характерно явление спонтанной сополимеризации, сопровождающейся образованием эквимольного сополимера. Из рис. 2 видно, что скорость спонтанной сополимеризации $v_{сп}$ и характеристическая вязкость сополимеров возрастают с увеличением содержания $ZnCl_2$. Добавки перекиси приводят к дополнительному увеличению скорости сополимеризации и резкому падению $[\eta]$ сополимеров. При проведении спонтанной сополимеризации до высоких конверсий скорость сополимеризации монотонно снижается. Однако, как следует из таблицы, $[\eta]$ образующегося сополимера с возрастанием глубины процесса увеличивается. Аналогичный эффект имеет место при спонтанной сополимеризации Ст—БА в присутствии 0,15 моля $ZnCl_2$ на 1 моль БА и 0,5 об. % додецилмеркаптана*. При инициированной сополимеризации Ст — БА в присутствии $ZnCl_2$ характеристическая вязкость сополимера с возрастанием конверсии увеличивается крайне незначительно.

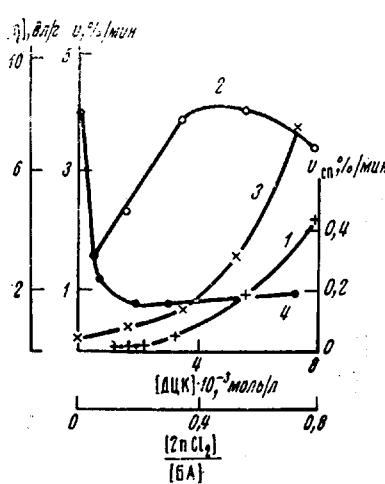


Рис. 2. Зависимость скорости спонтанной сополимеризации $v_{сп}$ эквимольной смеси Ст—БА (1) и $[\eta]$ сополимеров (2) от содержания $ZnCl_2$; влияние ДЦК на скорость сополимеризации v смеси Ст—БА— $ZnCl_2=1:1:0,55$ (3) и $[\eta]$ сополимера (4)

Совокупность изложенных результатов можно объяснить, исходя из радикального механизма чередующейся сополимеризации в присутствии льюисовых кислот, доказанного в работах [1]. С этой точки зрения наблюдаемые эффекты чередования объясняются возрастанием скоростей перекрестного роста мономеров из-за существенной разницы в полярностях реакционных центров реагентов, обусловленной положительной поляризацией мономера и радикала роста БА в комплексе с $ZnCl_2$.

Образование радикалов при спонтанной сополимеризации происходит в результате взаимодействия электронодонорного и электроноакцепторного мономеров [5]. Один из возможных видов взаимодействия связан с переносом водорода между мономерами [6]; в этом случае часть образовавшихся радикалов содержит двойные связи. При инициировании сополимеризации этими радикалами образуются цепи с ненасыщенными группами на конце. В ходе дальнейшей полимеризации макrorадикалы могут присоединяться к ненасыщенным группам, что, по-видимому, и приводит к возрастанию характеристической вязкости сополимера. При сополимеризации в присутствии ДЦК инициирование в основном осуществляется перекисными радикалами, и доля макромолекул с ненасыщенными группами незначительна.

С изложенным объяснением согласуются результаты опытов Зубова и Кабанова с сотр. [1], которые наблюдали увеличение молекулярного веса полимера с глубиной превращения при полимеризации аллилового спирта в присутствии $ZnCl_2$. Было показано, что эффект обусловлен присоединением макrorадикалов к образовавшимся ранее макромолекулам, содержащим двойные связи на конце.

В работах [7, 8] на основе зависимости характеристической вязкости сополимера от глубины превращения были высказаны гипотезы о ступенчатом механизме чередующейся сополимеризации в присутствии льюисовых кислот. В рассмотренной системе указанная зависимость находит

* При высоком содержании $ZnCl_2$ сополимеризацию в присутствии меркаптана провести не удалось из-за образования значительного количества полистирола.

естественное объяснение в рамках радикального механизма чередующейся сополимеризации.

Сополимеризацию ВДХ-БА проводили в массе, в ампулах-дилатометрах при 22°, [ДЦК]=7,2·10⁻³ моль/л. Мономерные смеси освобождали от кислорода воздуха много-кратным перемораживанием в вакууме. При спонтанной и инициированной сополимеризации системы Ст-БА-ZnCl₂ в присутствии 50% толуола приготовление комплекса БА с ZnCl₂, составление реакционных смесей, заполнение ампул-дилатометров проводили в атмосфере сухого очищенного аргона. К смеси стирола с толуолом (в случае инициированного процесса – и с инициатором) добавляли комплекс БА-ZnCl₂. Мономеры предварительно перегоняли в атмосфере аргона и вносили в бокс без контакта с воздухом. Состав сополимеров ВДХ-БА определяли анализом на хлор, Ст-БА – элементным анализом. Относительные активности рассчитывали методом Джоши – Капура. Характеристические вязкости определяли в вискозиметре Уббелоде в ацетоне при 25°. ZnCl₂ дважды перегоняли перед использованием. По данным хроматографического анализа чистота БА – 99,7%, стирола – 99,9%.

Научно-исследовательский институт
химии при Горьковском государственном
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
5 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A13, 1305, 1971.
2. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Л. А. Смирнова, Н. Н. Славницкая, Н. Л. Хватова, В. Н. Кащаева, Высокомолек. соед., A13, 1414, 1971.
3. B. Yamada, I. Kusuki, T. Otsu, Makromolek. Chem., 137, 29, 1970.
4. S. Yabumoto, K. Ishii, K. Arita, J. Polymer Sci., 8, A-1, 295, 1970.
5. C. Walling, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1930, 1949.
6. S. Yabumoto, K. Ishii, K. Arita, J. Polymer Sci., 7, A-1, 1577, 1969.
7. N. G. Gaylord, J. Polymer Sci., C31, 247, 1970.
8. I. Furukawa, E. Kobayashi, Y. Iseda, J. Polymer Sci., B8, 47, 1970.

УДК 541.64:547.399:546.814

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ЭФИРОВ И НИТРИЛОВ В ПРИСУТСТВИИ SnCl₄

Н. Л. Хватова, Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов,
Н. К. Киреева

При изучении сополимеризации в присутствии комплексообразователей (КО) системы обычно делают на две группы [1]: когда комплексы соизмеримой прочности образуются с обоими мономерами или когда один из мономеров образует комплекс, второй практически лишен способности к комплексообразованию.

Наименее полно исследована первая группа. Системы, относящиеся к первой группе, рассматривались в работах [1–3], где получен важный вывод о том, что в присутствии КО при сополимеризации акриловых и метакриловых эфиров $r_1^{3\Phi}, r_2^{3\Phi} \rightarrow 1$, т. е. теряются отличия в индивидуальной реакционной способности мономеров.

Вопрос о том, насколько этот эффект является общим для систем первой группы, остается открытым. Между тем, выявление общих закономерностей в сополимеризации систем первой группы, безусловно, способствовало бы более полному выявлению механизма активирующего действия комплексообразующих солей.

Нам представляется, что весьма интересной в этом отношении является сополимеризация непредельных эфиров и нитрилов, поскольку именно для представителей этих классов мономеров наиболее велики кинетические эффекты комплексообразования при использовании их в системах второй группы.

В данной работе исследована сополимеризация метилметакрилата (ММА) с акрилонитрилом (АН) и метакрилонитрилом (МАН), а также бутилакрилата (БА) с АН и МАН в широком диапазоне концентраций SnCl₄.