

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Жаркова, Э. А. Рассолова, Т. И. Кудрявцева, В. С. Клименков, Химич. волокна, 1963, № 2, 8.
2. М. А. Аскarov, А. Т. Джалилов, М. Н. Набиев, Узб. химич. ж., 1972, № 4, 58.
3. П. А. Кирпичников, Л. А. Аверко-Антонович, Ю. А. Аверко-Антонович, Химия и технология синтетических каучуков, «Химия», 1970, стр. 432.
4. М. А. Аскarov, А. Т. Джалилов, Г. А. Бабаханов, К. М. Муминов, Х. Рахматуллаев, С. М. Хашимова, Сб. Синтез новых мономеров, «ФАН», Ташкент, 1973, стр. 125.
5. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 594, 1944.
6. R. M. Fuoss, U. R. Strauss, J. Polymer Sci., 3, 246, 1948.

УДК 541(49 + 64) : 547.462

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ ВИНИЛ-*n*-БУТИЛОВЫЙ ЭФИР — МАЛЕИНОВЫЙ АНГИДРИД

**А. И. Смирнов, Г. И. Дерябина, А. В. Карабина,  
Г. В. Ратовский, В. Л. Белобородов**

Известна способность малеинового ангидрида (МА) к образованию донорно-акцепторных комплексов с рядом мономеров [1, 2]. Для изучения механизма радикальной сополимеризации, сопровождающейся комплексообразованием, представляет интерес исследование сополимеризации МА с винильными мономерами, содержащими электронодонорные заместители типа аллокси- и ароксигрупп, а также процесса комплексообразования в данных системах. Имеющиеся сведения о сополимеризации и комплексообразовании МА с простыми виниловыми эфирами ограничены и не позволяют достаточно ясно установить связь между двумя процессами [2, 3].

Данная работа посвящена исследованию комплексообразования и сополимеризации МА с винил-*n*-бутиловым эфиром (ВБЭ) для установления общих закономерностей этих явлений.

МА перекристаллизовывали из хлороформа и перегоняли в вакууме над  $P_2O_5$  (т. пл. = 52,8°); чистоту контролировали по данным ИК-спектроскопии. ВБЭ очищали по известной методике [4] и дополнительно обрабатывали гидридом кальция. Содержание основного вещества, по данным ГЖХ, составляло 99,98%. Циклогексан, хлороформ, ДХЭ, диоксан, очищали по общепринятым методикам [5]. ДАК перекристаллизовывали из метанола (т. пл. = 103°). Дополнительную очистку исходных веществ и заполнение реакционных ампул проводили в условиях глубокого вакуума.

Сополимеризацию проводили в ДХЭ при  $60 \pm 0,1^\circ$  в присутствии ДАК в количестве 1 вес. % от суммы мономеров. Полученные сополимеры осаждали и многократно промывали диэтиловым эфиром, высушивали в вакууме. Состав сополимера рассчитывали на основании данных элементного анализа. Спектрофотометрические измерения проводили на приборах «Пай Уникум-8000» и «Спектромом-201» в области 190—450 нм, точность определения максимума полосы поглощения  $\pm 2$  нм. Интегральную интенсивность полосы ИК-поглощения  $1780 \text{ см}^{-1}$  МА измеряли на спектрометре UR-20 по методу прямого интегрирования Кабана — Сандори [6]. Концентрацию МА варьировали от 0,007 до 0,06 моль/л.

Появление новой широкой полосы с  $\lambda_{\max} = 275 \text{ нм}$  в УФ-спектрах поглощения растворов МА в ВБЭ (рис. 1) обусловлено образованием донорно-акцепторного комплекса, так как для используемых концентраций поглощение исходных компонентов в этой области пренебрежимо мало. При определении характеристик комплекса рассмотрено изменение параметров полосы поглощения в зависимости от концентрации донора и акцептора в нейтральном растворителе. Выбор растворителя основывается на анализе УФ-спектров МА в циклогексане, хлороформе и диоксане. В спектрах МА в диоксане отмечено появление полосы поглощения в обла-

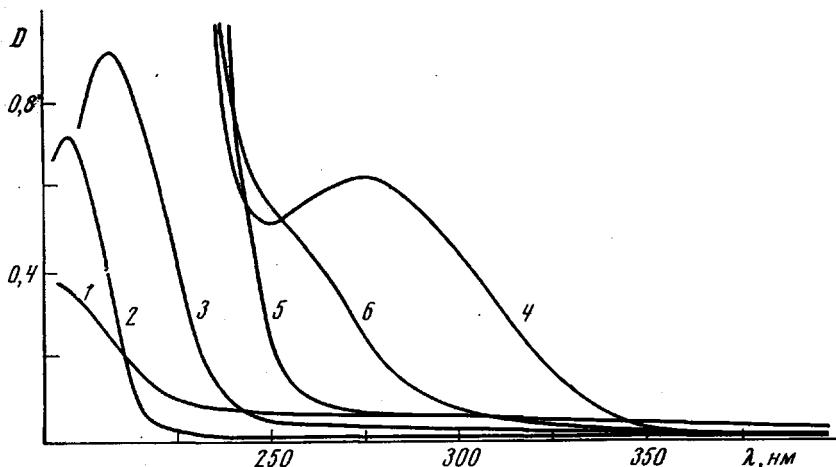


Рис. 1. Спектры УФ-поглощения циклогексана (1), растворов ВБЭ (2) и МА (3) в циклогексане, МА в ВБЭ (4), в хлороформе (5) и в диоксане (6) ( $[MA] = 0,05$ ,  $[VBE] = 0,01$  моль/л ( $l = 0,005 - 0,02$  см)

сти 250—260 нм, что свидетельствует об образовании комплекса МА с диоксаном; для растворов МА в хлороформе и циклогексане отсутствуют признаки специфического взаимодействия вещества с растворителем (рис. 1).

Состав комплекса, определенный по методу изомольных серий [7] с использованием хлороформа в качестве растворителя, соответствует соотношению компонентов 1 : 1 (рис. 2). Поскольку зависимость, представленная на рис. 2, не имеет четко выраженного максимума, дополнительно

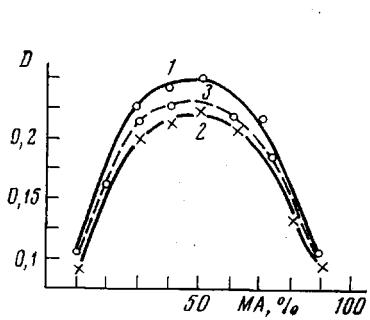


Рис. 2

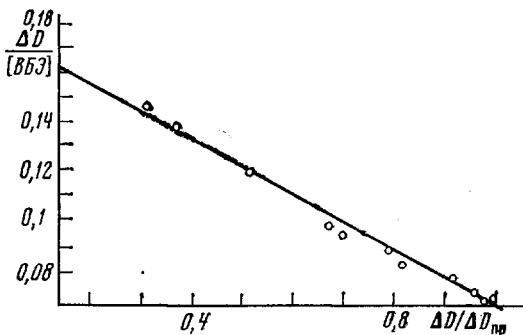


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость оптического поглощения комплекса от соотношения мономеров для  $\lambda = 282$  (1), 300 (2) и 270 (3) нм ( $l = 0,02$  см)

Рис. 3. Зависимость  $\Delta D/[VBE]$  от  $\Delta D/\Delta D_{pr}$  ( $\lambda_{\max} = 275$  нм,  $l = 0,1$  см)

был применен метод относительного выхода [8]. Прямолинейный характер зависимости  $\Delta D/[VBE] = \Delta D/\Delta D_{pr}$ , где  $\Delta D$  — оптическое поглощение комплекса;  $D_{pr}$  — оптическое поглощение, соответствующее предельным значениям концентрации комплекса;  $[VBE]$  соответствует эквимольному составу образующегося комплекса (рис. 3).

Коэффициент экстинкции  $\varepsilon$  и константа равновесия  $K_p$  комплекса в циклогексане, определенные по методу мольных отношений с помощью уравнения Кеттелара [9], равны  $800 \pm 80$  и  $0,18 \pm 0,02$  л/моль<sup>-1</sup> соответственно (рис. 4).

Для изучения природы взаимодействия ВБЭ с МА нами измерены интегральные интенсивности ИК-полосы 1780  $\text{cm}^{-1}$  МА в циклогексане ( $4,2 \cdot 10^4 \text{ л/см}^2 \cdot \text{моль}$ ) и ВБЭ ( $4,7 \cdot 10^4 \text{ л/см}^2 \cdot \text{моль}$ ). Близость найденных значений свидетельствует о том, что при образовании комплекса не происходит значительного переноса заряда, так как в противном случае можно было ожидать изменения дипольного момента и, следовательно, существенно-

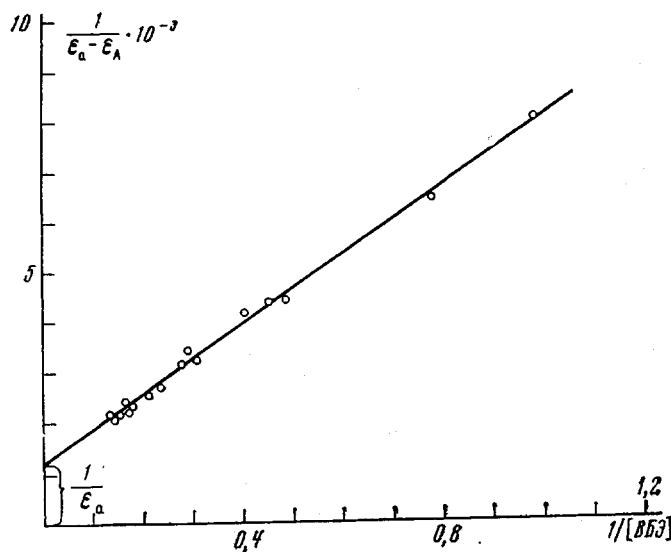


Рис. 4. Зависимость  $1/(\epsilon_a - \epsilon_A)$  от  $1/[BEB]$  ( $\epsilon_a = \frac{D}{[MA] \cdot l}$ ;  $\epsilon_A$  — коэффициент экстинции МА при  $\lambda = 275 \text{ нм}$ ;  $[BEB] = 0,64—7,061$  и  $[MA] = 0,01 \text{ моль/л}$ ;  $l = 0,1 \text{ см}$ )

го изменения интенсивности в ИК-спектрах. Исходя из данных ИК-спектроскопии и небольшого значения  $K_p$  можно считать, что для изучаемого комплекса, по-видимому, характерен незначительный перенос заряда между высшими занятymi орбиталями винилоксигруппы и низшими вакантными орбиталями МА.

Явление комплексообразования в массе мономеров находит свое отражение в особенностях процесса сополимеризации МА и ВБЭ. Изучение зависимости состава сополимеров от содержания мономеров в исходной смеси показало, что несмотря на широкое варьирование соотношений МА и ВБЭ образуется сополимер практически эквимольного состава (таблица).

#### Сополимеризация ВБЭ ( $M_1$ ) с МА ( $M_2$ )

Содержание			Конверсия, %	Общая скорость сополимеризации, %/мин
$M_1$ в исходной смеси, мол. доли	углерода в сополимере, %	$m_1$ в сополимере, мол. доли		
0,20	59,96	0,47	9,2	0,9
0,41	60,10	0,48	25,6	6,8
0,58	59,74	0,46	30,0	8,6
0,78	60,04	0,47	13,8	3,7
0,95	59,89	0,47	3,7	1,0

На основании предварительных значений констант сополимеризации  $r_1 = 0 \pm 0,01$ ;  $r_2 = 0 \pm 0,02$ , найденных по данным таблицы, были выбраны оптимальные соотношения мономеров для определения констант с минимальной погрешностью [10]. Вычисленные по дифференциальному урав-

нению с помощью метода Майо — Льюиса уточненные значения  $r_1 = 0 \pm 0,004$  и  $r_2 = 0 \pm 0,01$  свидетельствуют о преобладании реакций перекрестного роста цепи.

В общем случае для радикальной сополимеризации с участием виниловых эфиров характерной особенностью является снижение скорости процесса и предельной конверсии с увеличением содержания эфира в реакционной смеси [11]. Исследование системы МА — ВБЭ показало, что состав сополимера постоянен и совпадает с составом комплекса, максимальная скорость сополимеризации соответствует соотношению мономеров 1 : 1 при наибольшей концентрации комплекса и значительно выше скорости сополимеризации ВБЭ с такими мономерами, как винилхлорид и винилиденхлорид [11]. По-видимому увеличение скорости процесса и отклонение от общих закономерностей можно объяснить тем, что реакция МА с ВБЭ сопровождается значительным полярным эффектом, обусловленным донорно-акцепторным взаимодействием компонентов.

Иркутский государственный  
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
17 I 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. П. С. Шанторович, Л. Н. Сосновская, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, № 2, 358.
2. А. Ф. Николаев, В. М. Бондаренко, Н. К. Шакалова, Высокомолек. соед., Б15, 734, 1973.
3. С. Н. Новиков, Л. И. Данилина, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А12, 1751, 1970.
4. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 33.
5. Губен-Вейль, Методы органической химии, Госхимиздат, 1963.
6. А. Cabana, C. Sandory, Spectrochim. acta, 16, 335, 1960.
7. А. К. Бабко, Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах, Киев, 1955, стр. 104.
8. М. И. Булатов, И. П. Калинкин, Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа, «Химия», 1968, стр. 190.
9. L. J. Andrews, R. W. Keefer, J. Amer. Chem. Soc., 75, 3776, 1953.
10. P. R. Tidwell, J. Polymer Sci., A3, 369, 1965.
11. Г. И. Дерябина, Диссертация, 1972.

УДК 541(64 + 127) : 543.422.23

#### ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВУЛКАНИЗАЦИИ ЖИДКИХ ТИОКОЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬДИМЕТАКРИЛАТОМ, ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ ЯМР

**В. С. Минкин, Г. В. Романова, Л. А. Авурко-Антонович,  
О. В. Скворцова, П. А. Кирпичников**

Одним из путей модификации полисульфидных олигомеров (жидкотиоколов) является использование на стадии вулканизации различных полимеризационноспособных соединений, таких, как производные акриловой и метакриловой кислот [1—5].

Ранее нами была показана возможность модификации жидкотиоколов этиленгликольдиметакрилатом (ЭГДМА) и установлено, что при этом образуются олигомеры с концевыми меркаптанными группами [6].

Для практических целей существенно, чтобы модифицированные продукты не только обладали способностью к вулканизации, но и обнаруживали при этом кинетические закономерности, аналогичные композициям, применяемым в промышленности.