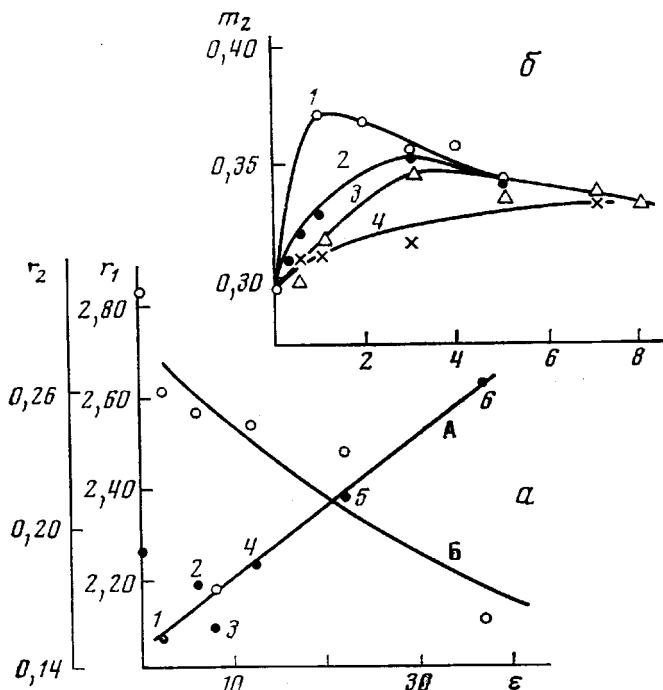


О ВЛИЯНИИ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СОСТАВ СОПОЛИМЕРА В ОТСУТСТВИЕ СПЕЦИФИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Баженова Н. Н., Семчиков Ю. Д.

Вопрос о влиянии среды на относительные активности мономеров при радикальной сополимеризации привлекает неослабевающее внимание исследователей до настоящего времени. Влияние специфически активных сред, взаимодействующих с мономерами посредством образования слабых химических связей, впервые показано в работах Рябова [1, 2] и Имого [3] и сотр. и с тех пор широко используется для регулирования сополимеризации.

В последнее время появилось несколько работ [4—7], где отмечалось хотя и незначительное, но вполне определенное влияние диэлектрической



Зависимости: а — r_1 , r_2 при сополимеризации метилметакрилата и винилиденхлорида от диэлектрической проницаемости растворителя при 43,5°; 0,3 вес.% дициклогексилпероксидикарбоната, конверсия 5%; отношение числа молей растворителя к сумме числа молей мономеров $X=1$; мольная доля растворителя — 0,5; б — состав сополимера от количества растворителя

а: 1 — диоксан, 2 — хлорбензол, 3 — ТГФ, 4 — пиридин, 5 — ацетон, 6 — ДМФ; точки на оси ординат — в массе; А — r_2 , Б — r_1 ; б: 1 — ДМФ, 2 — ацетон, 3 — хлорбензол, 4 — пиридин. Начальная мольная доля винилиденхлорида 0,596

проницаемости среды ϵ на относительные активности мономеров, что можно было бы рассматривать как довод в пользу теоретической интерпретации схемы $Q - e$, предложенной ее авторами [8].

Согласно Алfreю — Прайсу, эффективность влияния ϵ на величину r_1 , r_2 должна возрастать с увеличением разности $(e_1 - e_2)$; в указанных выше работах эффекты среды были выявлены при сополимеризации мономеров с противоположной полярностью двойных связей (стирол — метилметакрилат, стирол — метакрилонитрил, винилацетат — метилметакрилат), для которых величина $(e_1 - e_2)$ достаточно велика. Однако мы обнаружили су-

щественно большее влияние ε растворителей на r_1, r_2 при сополимеризации винилиденхлорида ($e_2=0,36$) с метилметакрилатом ($e_1=0,40$), что противоречит схеме $Q - \varepsilon$, ибо в данном случае $(e_1 - e_2) \sim 0$.

Из рисунка следует, что с увеличением ε растворителя r_2 возрастает, r_1 уменьшается. Неслучайное происхождение найденных эффектов подтверждается закономерным изменением состава сополимера с увеличением содержания растворителя.

Полученные данные могут быть объяснены, с одной стороны, в предположении, что зависимость константы скорости роста от ε среды имеет общий характер, а не ограничивается системами с развитыми полярными эффектами; с другой — что по крайней мере в данной системе относительные концентрации мономеров вблизи активных центров отличаются от общих концентраций в объеме и зависят от сродства растворителя к образующемуся сополимеру.

Относительные активности рассчитаны аналитическим методом [9]. Числовые результаты получены по программе, составленной на языке АЛГОЛ на ЭЦВМ М-222.

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

Поступила в редакцию
18 I 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая, Докл. АН СССР, 145, 822, 1962.
2. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая, Докл. АН СССР, 154, 1135, 1964.
3. M. Imoto, T. Otsu, S. Shimizu, Makromolek. Chem., 65, 174, 180, 194, 1963.
4. T. Ito, T. Otsu, J. Macromolec. Sci., A3, 197, 1969.
5. G. G. Cameron, G. F. Esslemont, Polymer, 13, 435, 1972.
6. W. K. Busfield, R. B. Low, Europ. Polymer J., 11, 309, 1975.
7. G. Bonta, B. M. Gallo, S. Russo, Polymer, 16, 429, 1975.
8. T. Alfrey, C. C. Price, J. Polymer Sci., 2, 101, 1947.
9. А. И. Езриелев, Э. Л. Брохина, Е. С. Роскин, Высокомолек. соед., A11, 1670, 1969.

УДК 541(64+127)

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ АЦИЛИРОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА В РАСТВОРЕ

Коршак В. В., Штильман М. И., Ярошенко И. В.,
Бестужева Т. А.

Ацилирование ПВС в растворе является одним из наиболее распространенных путей получения сложных поливиниловых эфиров. Однако особенности этого процесса изучены мало. В частности, практически отсутствуют исследования, касающиеся кинетики этой реакции.

В настоящей работе изучена кинетика взаимодействия ПВС ($M=56\ 000$, число остаточных ацетильных групп 0,98, получен щелочным гидролизом) с хлорангидридами кислот в растворе в ДМАА. При этом в качестве ацилирующих агентов были выбраны хлорангидриды двух кислот различного строения: α -нафтилуксусной и сорбиновой. Это дало возможность, как будет показано ниже, выявить некоторые различия в кинетических закономерностях реакций, определяемых химическим строением ацилирующего агента.