

величинами сопротивления полимерных прослоек при толщинах, меньших критической.

Таким образом, электропроводность полимеров в высокоэластическом состоянии можно измерять без применения внешнего электрического поля с помощью электродов из разнородных металлов. Приведенные данные позволяют сделать заключение, что существует критическая толщина полимерных прослоек, при превышении которой измеряется истинная электропроводность полимеров.

Институт механики металлополимерных систем АН БССР

Поступила в редакцию  
11 X 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Сажин, Электропроводность полимеров, «Химия», 1965.
2. Б. И. Сажин, А. М. Лобанов, М. П. Эйдельмант, С. Н. Койков, О. С. Романовская, Электрические свойства полимеров, «Химия», 1970.
3. В. А. Белый, В. А. Гольдаде, А. С. Неверов, Л. С. Пинчук, Высокомолек. соед., Б18, 575, 1976.
4. Г. Улиз, Коррозия металлов, «Металлургия», 1968, стр. 36.
5. Н. И. Шишкин, М. П. Вершинина, Физика твердого тела, 1, 799, 1959.
6. В. В. Скорчеллети, Теоретическая электрохимия, Госхимиздат, 1963, стр. 132.
7. Б. И. Сажин, В. П. Шуваев, В. С. Скурихина, Высокомолек. соед., А12, 2728, 1970.

---

УДК 541.64 : 539.199

#### СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ОТЩЕПЛЕНИЯ И ДИЕНОВОГО СИНТЕЗА КВАЗИЗОЛИРОВАННЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ

Вольф Л. А., Кириленко Ю. К., Безпрозванных А. В.

Работы последних лет по синтезу полимеров с системой сопряженных связей открыли научные перспективы для создания материалов, обладающих особыми свойствами. Наряду с синтезом полиенов методами статистической полимеризации и поликонденсации для получения такого рода соединений можно использовать методы полимераналогичных превращений: дегидратацию, дегидрогалогенирование, декарбоксилирование соответствующих полимеров, сопровождающихся внутримолекулярным отщеплением низкомолекулярных продуктов [1, 2].

Как оказалось, на процесс дегидратации обычного (атактического) ПВС в виде волокон существенное влияние оказывает воздействие вынужденных напряжений (возникающих при термической обработке волокон в фиксированном состоянии или при их термопластификационной вытяжке), сопровождающееся изменением конформации поворотных изомеров.

Из приведенных на рис. 1 данных, полученных для поливинилспиртового волокна, дегидратированного в атмосфере азота в присутствии бисульфата калия, видно, что степень дегидратации волокна при прочих одинаковых условиях обработки определяется величиной натяжения образцов.

Степень дегидратации имеет минимальные значения при прогреве волокна в свободном состоянии и увеличивается в случае обработки жестко закрепленных образцов, причем она существенно возрастает с увеличением степени их вытягивания.

Следовало полагать, что такого рода закономерности должны наблюдаться и у других полимеров, способных к внутримолекулярному отщеплению заместителей, в частности у ПВХ.

На рис. 2 представлены данные, полученные при дегидрохлорировании поливинилхлоридных волокон в присутствии  $\text{FeCl}_3$  в свободном и фиксированном состояниях, а также в условиях термопластификационного вытягивания.

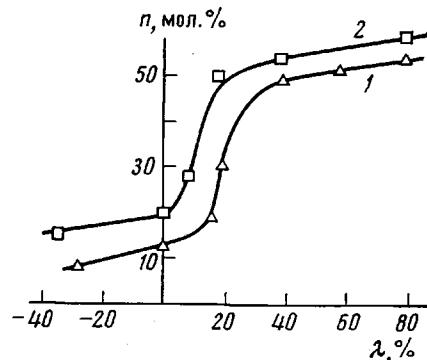


Рис. 1

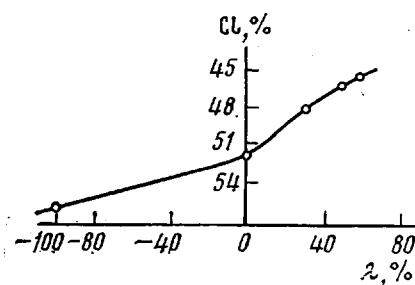


Рис. 2

Рис. 1. Влияние степени вытягивания  $\lambda$  волокна из ПВС на количество двойных связей в процессе его дегидратации при  $240^\circ$  в присутствии  $\text{KHSO}_4$ . Кислотность образцов 0,18 (1) и 0,13  $\text{KOH/g}$  (2) и время дегидратации 20 (1) и 40 сек. (2)

Рис. 2. Влияние степени вытягивания  $\lambda$  волокна из ПВХ на содержание хлора при его дегидрохлорировании (время обработки – 40 сек.,  $160^\circ$ , катализатор –  $\text{FeCl}_3$  – 10%)

Аналогично дегидратации волокна на основе ПВС при дегидрохлорировании ПВХ степень ненасыщенности последнего увеличивается в случае обработки жестко закрепленных образцов, и особенно она возрастает при вытягивании волокна в процессе реакции.

Разработанные способы синтеза полиена, основанные на реакциях внутримолекулярного отщепления применительно к сформованным волокнам, не исключают возможности получения полиеновых волокон другими методами, а именно: посредством формования из прядильных растворов частично дегидрохлорированного ПВХ. Дегидрохлорирование ПВХ осуществляли комплексом  $\text{ДМФ} - \text{LiCl}$  [3] при температуре  $110^\circ$  в течение 1–3 час.

Дегидрохлорированный ПВХ, растворенный в  $\text{ДМФ}$ , был использован для формования волокна, обладающего развитыми полиеновыми участками.

При дегидрохлорировании ПВХ в растворах различной концентрации было отмечено, что при всех прочих одинаковых условиях проведения реакции (температуры, продолжительности, содержания  $\text{LiCl}$ ) степень дегидрохлорирования зависит от количества ПВХ в растворе.

Как видно из приведенных данных (рис. 3), при повышении концентрации ПВХ степень дегидрохлорирования увеличивается. Это можно объяснить влиянием межмолекулярной активации реакции дегидрохлорирования, которое наиболее отчетливо проявляется при повышении концентрации ПВХ, так как при этом возрастает число межмолекулярных контактов.

Особенности строения и конформационных превращений полиенов рельефно могут быть прослежены при реакциях диеновой конденсации. Протекание диенового синтеза определяется прежде всего температурным фактором, обусловливающим, очевидно, переход сопряженных двойных связей в *цикло*-положение, необходимое для конденсации.

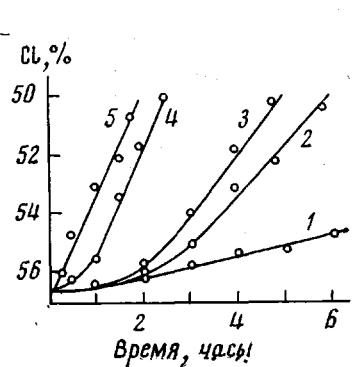


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость степени дегидрохлорирования от времени реакции при концентрации ПВХ в растворе 1 (1), 3 (2), 5 (3), 15 (4) и 20% (5) ( $110^\circ$ , содержание  $\text{Cl}^- - 0,5\%$  от веса полимера)

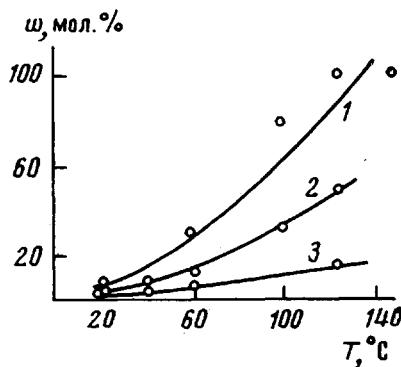


Рис. 4

Рис. 4. Температурная зависимость выхода  $w$  аддукта дегидратированного ПВС с диенофилами (время реакции — 5 час.)

1 — малеиновый ангидрид (10%-ный раствор в толуоле); 2 — малеиновая кислота (40%-ный раствор в воде); 3 — малеиновая кислота (5%-ный раствор в воде)

Это иллюстрируется представленным графиком (рис. 4), отражающим закономерности диенового синтеза малеинового ангидрида и малеиновой кислоты с дегидратированным поливинилспиртовым волокном (со степенью ненасыщенности 28 мол. %), а также приведенными ниже спектроскопическими исследованиями (рис. 5).

ИК-спектры соответствующих дегидратированных поливинилспиртовых пленок подтверждают переход *транс*-конформации в *цикло*-конформацию (рис. 5). В области  $1200-900 \text{ cm}^{-1}$  частично дегидратированный ПВС (содержащий 28 мол. % сопряженных связей) имеет ряд полос поглощения:  $1144 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{C}-\text{C})$ , характерных для устойчивого *транс*-изомера [4];  $1100 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{as}(\text{C}-\text{C})$  [5] и  $1080-920 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_r(\text{CH}_2)$ , обусловленных поглощением самого ПВС, а также  $975 \text{ cm}^{-1}$ , которую обычно относят к  $\delta(\text{CH})$  неплоскостным колебаниям атомов водорода при двойной связи [6, 7].

При температуре  $25^\circ$  (кривая 1) максимум полосы частично дегидратированного ПВС соответствует  $975 \text{ cm}^{-1}$ . В спектре этого образца, нагревенного до  $170^\circ$  (кривая 2), интенсивность полосы  $\delta(\text{CH})$  увеличивается, и максимум оказывается сдвинутым в сторону больших частот примерно на  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Это можно принять как свидетельство того, что часть двойных связей при нагреве принимает *цикло*-конформацию, вследствие чего расстояние между атомами уменьшается — интенсивность полосы поглощения при  $985 \text{ cm}^{-1}$  увеличивается. При охлаждении того же образца до  $25^\circ$  (кривая 3) максимум полосы  $\delta(\text{CH})$  сдвигается до  $960 \text{ cm}^{-1}$ , интенсивность ее уменьшается почти до исходной величины.

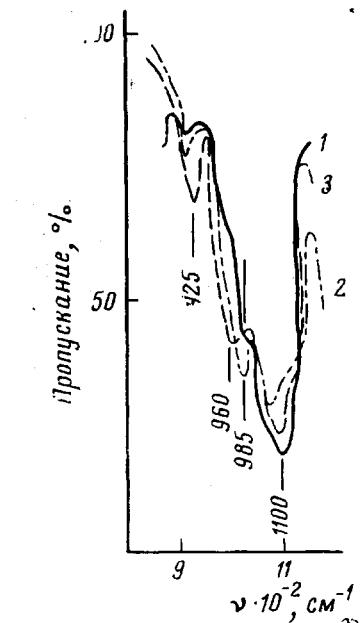


Рис. 5. ИК-спектры образцов дегидратированного ПВС, снятые при  $25^\circ$  (1),  $170^\circ$  (2) и после охлаждения нагретого образца до  $25^\circ$  (3)

Такой сдвиг и изменение интенсивности полосы поглощения по сравнению с нагретым образцом можно объяснить возвратом системы сопряженных

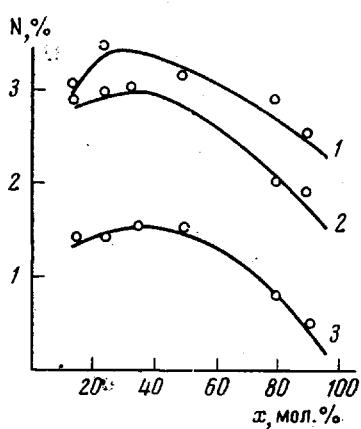


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость содержания азота от степени ненасыщенности полиена  $x$  при реакции с основаниями Шиффа:

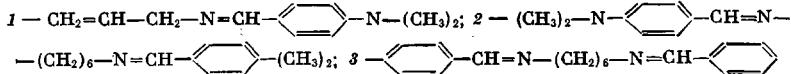


Рис. 7. ИК-спектры аддуктов дегидратированного ПВС-волокна с малеиновым ангидридом при исходной степени дегидратации ПВС-волокна 28 (а) и 100 мол. % (б): 1 — исходный аддукт; 2 — аддукт после обработки щелочью

связей в состояние, близкое к исходному. Таким образом, следует считать доказанным, что протекание диенового синтеза у полисопряженных полимеров обусловлено образованием *цис*-конформаций сопряженных двойных связей. Вследствие затруднений, связанных с переходом конформаций полиена из трансоидной в цисоидную форму, проведение диенового синтеза у полиеновых систем осложнено по сравнению с другими полиен-диенами, имеющими сопряженные двойные связи непосредственно в цисоидном положении. Было найдено, что при одинаковом количестве двойных связей поливинилфурфураль более энергично вступает в реакцию с малеиновым ангидридом, чем дегидратированный ПВС.

Следует отметить еще одну особенность диенового синтеза полиеновых волокон. С увеличением степени ненасыщенности у них после определенного максимума реакционноспособность к диенофилю снижается из-за проявления ароматических свойств двойных связей полиеновых участков вследствие увеличения их эффективности сопряжения. Это можно проиллюстрировать данными по взаимодействию непредельных оснований Шиффа и с дегидратированным поливинилспиртовым волокном разной степени ненасыщенности (рис. 6).

Образованные полимерные аддукты, содержащие тетрагидропиридиновые, циклогексеновые и другие группы в сочетании с азометиновой, аминной, карбоксильной или сульфогруппой, в процессе использования в качестве ионообменных материалов претерпевают ряд структурных изменений, влияющих в конечном итоге на их эксплуатационные свойства. Оказалось, в частности, что у используемой в качестве ионообменника поли-*цис*- $\Delta^4$ -тетрагидрофталевой кислоты увеличивается обменная емкость в процессе повторения циклов ионообмена. Аналогичное увеличение обменной емкости наблюдалось и при щелочном омылении вышеуказанного продукта диенового синтеза. Это явление, вероятно, можно объяснить уменьшением электростатического влияния одной карбоксильной группы на ионообменную способность другой.

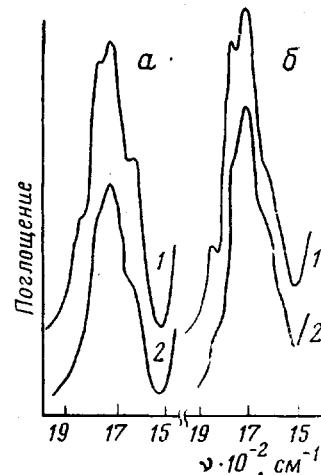


Рис. 7

При анализе ИК-спектров (рис. 7) было показано, что контуры полос поглощения карбоксильных групп аддукта 1720 и  $1780\text{ cm}^{-1}$  после обработки его щелочью претерпевают значительные изменения.

Указанный факт можно объяснить тем, что в процессе щелочного воздействия происходит изменение положения карбоксильных групп относительно друг друга. Это может быть достигнуто лишь в случае конформационного перехода аддукта в форму уплощенного кресла, которое обладает меньшим пицкеровским напряжением, в результате чего карбоксильные группы из *цикло*-положения переходят в *транс*- относительно плоскости кольца аддукта.

Ленинградский институт  
текстильной и легкой  
промышленности им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
19 X 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Урбан, Диссертация, 1970.
2. А. В. Безпрозванных, Диссертация, 1971.
3. J. P. Roht, P. Rempp, J. Parrod, J. Polymer Sci., A1, 1347, 1963.
4. В. Н. Никитин, Диссертация, 1966.
5. C. Ling, F. G. Plarson, J. Polymer Sci., 35, 303, 1959.
6. Г. К. Садовская, Н. А. Словохотова, Л. А. Васильев, В. А. Каргин, Радиационная химия полимеров, «Наука», 1966.
7. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965.

---

УДК 541(64+13):547.39

### ВЛИЯНИЕ ПОТЕНЦИАЛА КАТОДА НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИНИЦИРОВАНИЯ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Шаповал Г. С., Липатова Т. Э., Шевчук Е. С.

Возможность электрохимического инициирования анионной полимеризации метилметакрилата (ММА) установлена рядом авторов [1–3], которые, как правило, указывают лишь величину силы тока электролиза, не называя рабочего интервала потенциалов  $\Delta\Phi_p$ , соответствующих реакции образования активных центров. Вместе с тем даже небольшие отклонения потенциала от  $\Delta\Phi_p$ , определенного по поляризационным кривым, приводят к побочным реакциям, которые препятствуют электрохимическому инициированию полимеризации.

Так, мы обнаружили, что в процессе электролиза системы MMA (0,1 моль/л) – ДМФ – N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>I (0,1 моль/л) в интервале потенциалов –1,8 – –2,5 в (соответствующий этому интервалу плотностей тока 2,5 – 10 ма/см<sup>2</sup>) в катодном пространстве Н-образной ячейки (при условии разделения катодного и анодного отсеков тщательно герметизированной ячейки, продувки раствора в течение 30 мин. очищенным и осушеным аргоном, а также тщательной очистки и осушки всех исходных веществ) образуется ПММА, по-видимому, по анионному механизму. Анионный механизм процесса подтверждается отсутствием влияния на процесс электрохимического инициирования ингибиторов радикальной полимеризации и тем, что полимеризация указанной системы без электролиза не происходит даже при нагревании.