

меризации в этом случае может происходить потому, что отсутствует стерическое препятствие при переходе радикалов из водной фазы в углеводородную, увеличивается концентрация реакционноспособного мономера в зоне реакции, так как мономер-эмulsгатор располагается на границе раз-

Таблица 2
Влияние концентрации эмульгатора на разложение $K_2S_2O_8$ при 70°

| Эмульгаторы | $c_{\text{ЭМ}} \cdot 10^4$, моль/л | $k_\Phi \cdot 10^4$, сек $^{-1}$ | $k_b \cdot 10^4$, сек $^{-1}$ | $K_e \cdot 10^{-2}$, л/моль | Эмульгаторы | $c_{\text{ЭМ}} \cdot 10^4$, моль/л | $k_\Phi \cdot 10^4$, сек $^{-1}$ | $k_b \cdot 10^4$, сек $^{-1}$ | $K_e \cdot 10^{-2}$, л/моль |
|-------------|-------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|------------------------------|-------------|-------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| ЭМ-12 | 0,5 | 0,70 | | | ОП-10 | 1,0 | 0,78 | | |
| | 1,0 | 0,75 | | | | 2,0 | 0,86 | | |
| | 2,5 | 0,85 | 2,07 | 6,40 | | 4,0 | 1,08 | 2,15 | 8,15 |
| | 5,0 | 1,01 | | | | 6,0 | 1,25 | | |
| | 10,0 | 1,20 | | | | 8,0 | 1,38 | | |

дела фаз, и распад инициатора локализуется непосредственно вблизи реакционноспособных групп, что может приводить к преимущественному зарождению кинетической цепи при взаимодействии инициатора с эмульгатором-сомономером.

Можно отметить также ускорение процесса разложения персульфата в полимеризационной системе по сравнению с растворами эмульгатора. Влияние мономеров на скорость разложения инициатора отмечалось также и для других полимеризационных систем [1].

Новомосковский филиал
Московского химико-технологического
института им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
20 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Елисеева, С. С. Иванчев, С. И. Кучанов, А. В. Лебедев, Эмульсионная полимеризация, «Химия», 1976, стр. 35.
2. В. А. Волков, Л. А. Сигунова, Коллоидн. ж., 33, 496, 1971.
3. Р. В. Родионова, В. А. Волков, Е. Н. Гурьянова, Н. И. Гришко, О. Н. Воробьева, В. С. Лязина, Изв. вузов, Химия и химич. технология, 18, 1388, 1975.
4. А. М. Торопцева, Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, «Химия», 1972, стр. 416.
5. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1969, стр. 48.
6. Е. Фендлер, Дж. Фендлер, В сб. Методы и достижения в физико-органической химии, «Мир», 1973, стр. 222.

УДК 541.64:539.2:547.462

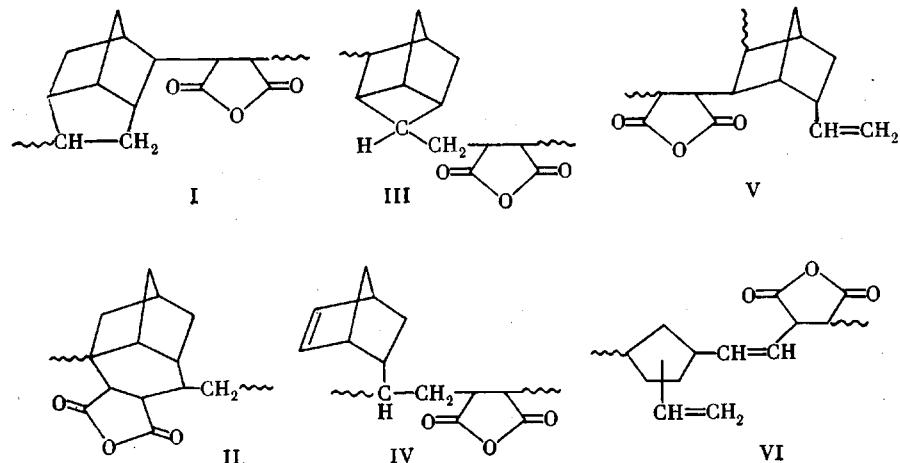
ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛНОРБОРНЕНА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

*Иорданская Л. И., Стоцкая Л. Л., Кренцель Б. А.,
Игнатюк В. К., Одиночков В. Н.*

Винилнорборнен (5-винилбицикло-2,2,1-гептен-2) — соединение, в силу своих структурных особенностей не полимеризующееся по свободнорадикальному механизму. Донорно-акцепторное взаимодействие между винилнорборненом — мономером-донором и малеиновым ангидридом — мономером-акцептором позволяет вовлечь винилнорборнен в процесс радикальной чередующейся сополимеризации.

Реакцию сополимеризации проводили в присутствии перекиси бензоила при 60°, суммарной концентрации мономеров 3 моль/л в растворителях с различными донорными и акцепторными свойствами. Во всех случаях был получен чередующийся сополимер состава, приближающегося к эквимольному, о чем свидетельствуют данные элементного анализа и независимость состава сополимера от состава мономерной смеси. Было обнаружено, что в процессе сополимеризации наряду с растворимым в полярных растворителях сополимером наблюдается образование сополимера, не растворимого ни в одном из известных растворителей, вероятно, со спиртовой структурой. Содержание малеинового ангидрида в растворимом продукте реакции ИК-спектры сополимеров снимали на спектрометре UR-20 в нитроле, ПМР-спектры – на спектрометре Tesla-BS 4878 (рабочая частота 80 МГц, растворитель – дегидерированный ацетон, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан).

Образование чередующегося растворимого сополимера эквимольного состава при сополимеризации винилнорборнена с малеиновым ангидридом может быть обусловлено либо протеканием реакции циклосополимеризации, когда происходит раскрытие обеих двойных связей винилнорборнена с последующей внутримолекулярной циклизацией (структура I–III), либо участием в сополимеризации только одной из имеющихся в молекуле винилнорборнена двойных связей – винильной (структура IV) или норборненовой (структура V). Не исключается также возможность сополимеризации, протекающей с раскрытием цикла (структура VI)



В работах [1, 2] сообщается о факте получения растворимого чередующегося сополимера винилнорборнена с малеиновым ангидридом эквимольного состава. Выводы о строении звеньев сополимера, сделанные авторами работ [1–3] на основании данных ИК- и ПМР-спектроскопии, носят противоречивый характер, что связано, вероятно, с трудностью отнесения полос в спектрах исследуемых соединений. Поэтому представляло особый интерес более подробное изучение структуры звеньев полимерной цепи с помощью не только спектральных, но и химических методов анализа, в частности метода озонирования.

Определение количества двойных связей в сополимере проводили следующим образом: нагреванием с метанолом и последующим метилированием эфирным раствором диазометана ангидридные группировки сополимера были превращены в карбодиметоксильные. Полученный метилированный сополимер значительно лучше растворяется в органических растворителях, поэтому для него оказалось возможным определить содержание двойных связей по реакции взаимодействия с BrCl в среде уксусной кислоты [4]. Экспериментальные данные по содержанию двойных связей в метилированном, а следовательно, и в исходном сополимере хорошо согласуются с количеством двойных связей, рассчитанным исходя из предположе-

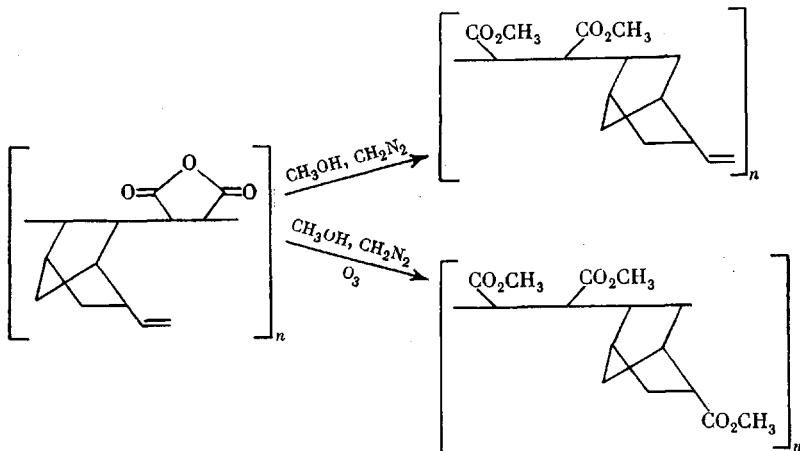
ия, что в каждом мономерном звене сополимера присутствует одна двойная связь (таблица).

Для выяснения характера двойных связей, присущих в сополимере, после пропускания озонокислородной смеси через раствор сополимера, последующего разложения перекисных продуктов озонолиза на катализаторе Линдлара [5], инициированного озоном доокисления альдегидов кислородом и метилирования карбоксильных групп эфирным раствором

Содержание двойных связей и OCH_3 -групп в исходном и озонированном сополимерах, подвергнутых метилированию

| Сополимер | Рассчитано, % | | Найдено, % | |
|---|---------------------|----------------|---------------------|----------------|
| | $\text{C}=\text{C}$ | OCH_3 | $\text{C}=\text{C}$ | OCH_3 |
| Исходный, подвергнутый метилированию | 9,08 | 23,49 | 8,70 | 22,75 |
| Озонированный, подвергнутый метилированию | — | 31,40 | — | 29,40 |

диазометана определяли содержание карбометоксильных групп в сополимере по методу [6]. Так как при обработке прооゾонированного сополимера эфирным раствором диазометана метилированию подвергаются не только карбоксильные группы, образовавшиеся в результате озоналитического расщепления двойной связи, но и звенья малеинового ангидрида, нами было проведено предварительное определение содержания карбометоксильных групп в метилированном сополимере. Увеличение содержания карбометоксильных групп в продукте озонолиза по сравнению с исходным сополимером примерно на одну треть (таблица) служит доказательством преимущественного протекания сополимеризации винилнорборнена с малеиновым ангидридом по эндоциклической двойной связи с образованием звеньев со структурой V



Если бы процесс сополимеризации осуществлялся при участии винильной двойной связи винилнорборнена, то озоналитическое расщепление норборненовой двойной связи, присущей в этом случае в звеньях сополимера, привело бы к возрастанию содержания карбометоксильных групп вдвое. Кроме того, после разрушения озонидов и отгонки растворителя установлено, что содержание муравьиной кислоты в отгоне соответствовало наличию в каждом мономерном звене сополимера винильной двойной связи.

Необходимо отметить, что в ИК-спектре метилированного сополимера обнаружены полосы поглощения при 920 и 1050 см^{-1} , характерные для винильных двойных связей. Наличие интенсивных полос поглощения, принадлежащих малеиновому ангидриду, не позволяет обнаружить этих полос в спектре исходного сополимера.

В ПМР-спектре сополимера обнаружена группа сигналов в $4,2$ — $6,0$ м.д., также свидетельствующих о присутствии в сополимере винильных двойных связей.

Таким образом, на основании данных по содержанию двойных связей в сополимере, анализа ИК- и ПМР-спектров, а также результатов озонолиза сополимера винилнорборнена с малеиновым ангидридом можно сделать заключение о преимущественном протекании реакции сополимеризации по эндоциклической двойной связи винилнорборнена.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
15 V 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Pledger, G. Butler, J. Macromolec. Sci., A5, 1139, 1971.
2. M. Ratsch, H. Schmieder, Plaste und Kautschuk, 21, 182, 1974.
3. F. Keller, M. Ratsch, H. Schmieder, Plaste und Kautschuk, 21, 263, 1976.
4. В. А. Климова, Основные микрометоды анализа органических соединений, «Химия», 148, 1967.
5. Л. Физер, М. Физер, Реагенты для органического синтеза, «Мир», т. 2, 1970, стр. 138.
6. J. P. Sharma, A. K. Awasthy, V. K. Shukle, Microchim. acta, 522, 1972.

УДК 541(15+64):539.3:547.321

ИЗМЕНЕНИЕ МИКРОДЕФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛИДЕНФТОРИДА С ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНОМ ПРИ РАДИАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Түйчиев Ш., Султанов Н., Саржина В. И.,
Хакимов Ф. Х., Мухаммадиева А.

Ранее в работе [1] рассматривались особенности изменения микродеформационных свойств сополимера винилиденфторида с гексафторпропиленом при термическом воздействии и облучении дозой 60 Mrad . Показано, что термообработка и облучение приводят к резкому изменению микродеформационных свойств полимера. Однако характер изменения этих свойств при облучении полимера различными дозами был недостаточно изучен. Поэтому цель работы заключается в исследовании поведения микродеформационных свойств полимера в зависимости от дозы облучения.

В качестве объектов исследования были использованы ориентированные пленки из сополимера винилиденфторида с гексафторпропиленом, которые подвергали облучению γ -лучами от источника излучений Co^{60} дозами от 10^3 до 10^8 rad . Механические испытания образцов проводили на разрывных устройствах со скоростью деформации 10 мм/мин . Малоугловые и большеугловые исследования проводили на стандартных установках КРМ-1 и УРС-50И с использованием CuK_{α} -излучения, фильтрованного никелем.

На рис. 1 представлено изменение интенсивности рассеяния в максимуме малоуглового рефлекса I_m от дозы облучения D . Как видно, с ростом D наблюдается падение I_m . На рис. 2 приведена типичная картина изменения распределения интенсивности малоуглового рассеяния в зависимо-