

свидетельствует о том, что сегментальная подвижность увеличивается при увеличении концентрации электролита, по-видимому, до значений, отвечающих предельной степени ионизации, после чего остается постоянной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wesslau H. Makromolek. Chem., 1963, B. 69, S. 220; Верхоланцев В. В. Коллоидн. ж., 1969, т. 31, № 4, с. 488; Grahm N. B., Holden H. W. Polymer, 1970, v. 11, № 4, p. 498; Ito Yoshio, Shishido Shunshue. Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, v. 44, № 2, p. 3341.
2. Мийлен Д. А., Езриев А. И., Лебедев А. В., Пейзнер А. Б. В кн.: Проблемы синтеза; исследование свойств и переработка латексов. М.: ЦНИИнефтехим, 1971, с. 54.
3. Таубман А. Б. Лакокрасочные материалы и их применение, 1964, № 1, с. 9.
4. Моисеев Ю. В., Заиков Г. Е. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. М.: Химия, 1979, с. 139.
5. Гришин Б. С., Тугорский И. А., Потапов Е. Э. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 1, с. 130.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
13.X.1981

УДК 541.64:547.371

СООЛИГОМЕРЫ БУТИЛВИНИЛОВОГО ЭФИРА, СОДЕРЖАЩИЕ ЭПОКСИДНЫЕ ГРУППЫ

*Трофимов Б. А., Минакова Т. Т., Беляев В. И.,
Кульгавова Т. В., Григоренко В. И.*

Полибутилвиниловый эфир (ПБВЭ) — продукт многотонажного производства — давно нашел применение в практических целях. Благодаря отличным пластифицирующим свойствам его используют в качестве пластифицирующих добавок, присадок к моторным смазочным маслам и гидротормозным жидкостям. Успешно применяется полибутилвиниловый эфир в медицине [1, 2].

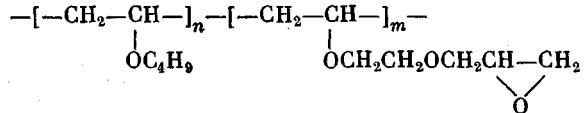
Однако отсутствие активных групп в полимере накладывает существенные ограничения на применение ПБВЭ в новых областях техники. Проблема создания новых полезных реакционноспособных продуктов на базе промышленного бутилвинилового эфира остается актуальной.

Цель настоящего исследования — получение реакционноспособных и отверждаемых олигомеров бутилвинилового эфира и винилглицидилового диэфира этиленгликоля (ВГЭ).

Исходные мономеры имели следующие константы. БВЭ: $T_{кип}=336$ К, n_D^{20} 1,4026, d_4^{20} 0,7792 г/см³; ВГЭ: $T_{кип}=349$ К/800 Па, n_D^{20} 1,4480, d_4^{20} 1,0333 г/см³. Реакцию проводили при 333–335 К в течение 40–60 ч в присутствии ДАК при различных исходных соотношениях мономеров [3].

Соолигомеры представляют собой вязкие желтые смолы, растворимые в бензоле, ацетоне, диоксане, диэтиловом эфире, нерастворимые в воде, гексане, петролейном эфире. Конверсия мономеров составляет 29–55%, $M=700–1200$ в зависимости от состава мономерной смеси.

Предполагаемое строение фрагмента полученных соолигомеров можно представить следующим образом:



В ИК-спектрах соолигомеров исчезают полосы поглощения в области 820, 965, 1200, 1645, 3120 см⁻¹, характерные для винилоксигруппы, и присутствуют полосы поглощения, относящиеся к колебаниям эпоксидного кольца (765, 915, 1250, 3010, 4520 см⁻¹) и метильной группы (1380, 1460, 2960 см⁻¹). Это является подтверждением течения процесса по двойной связи виниловых эфиров.

**Соолигомеризация бутилвинилового эфира с винилглицидиловым диэфирем этиленгликоля
(T=353 K, C_{ДАК}=9,15·10⁻² моль/л)**

Исходная смесь, мол. доли		Выход, %	Состав соолигомера, мол. доли		\bar{M}_n
БВЭ	ВГЭ		БВЭ	ВГЭ	
1,0	—	24	1,0	—	600
0,80	0,20	29	0,624	0,376	700
0,65	0,35	37	0,540	0,460	—
0,50	0,50	41	0,463	0,537	800
0,40	0,60	45	0,428	0,572	—
0,25	0,75	49	0,351	0,649	900
0,20	0,80	52	0,306	0,694	1000
0,10	0,90	55	0,277	0,723	1200
—	1,0	60	—	1,0	1400

Состав соолигомеров определяли ИК-спектральным методом по полосе 4520 см⁻¹, характерной для оксиранового цикла [4]. Содержание БВЭ в соолигомерах находится в пределах 0,28–0,62 мол. долей в зависимости от состава исходной смеси (таблица).

Наибольшая скорость реакции наблюдается при использовании повышенных концентраций ДАК ((9,15–12,20)·10⁻² моль/л). При более низких концентрациях инициатора конверсия мономеров значительно понижается.

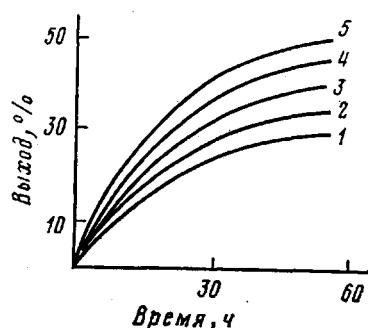
Зависимость выхода соолигомера от продолжительности реакции при различном исходном соотношении мономеров показана на рисунке, из которого следует, что конверсия виниловых эфиров возрастает во времени и достигает максимума за 50 ч; дальнейшее увеличение продолжительности процесса не оказывает заметного влияния на выход олигомеров. Процесс

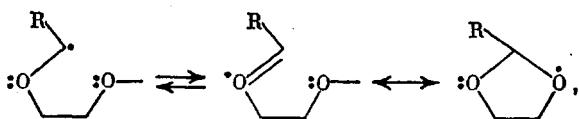
характеризуется низкой скоростью, свойственной полимеризации виниловых эфиров при радикальном инициировании.

Решающую роль в повышении выхода соолигомеров и ММ играет начальное соотношение мономеров.

В изучаемых условиях олибутилвиниловый эфир образуется с выходом 24% и $M=600$; с увеличением содержания ВГЭ величины исследуемых параметров возрастают. Константы относительной активности, рассчитанные по методике работы [5], равные $r_{\text{БВЭ}}=0,20 \pm 0,01$ и $r_{\text{ВГЭ}}=-0,34 \pm 0,04$ соответственно, показывают различную реакционную способность, казалось бы, одинаковых по химической природе виниловых эфиров.

Это можно объяснить дополнительной стабилизацией переходного состояния на стадии инициирования и роста цепи за счет взаимодействия радикального центра со вторым атомом кислорода.





где $R=Me_2(CN)C.$

Сходным эффектом были объяснены ранее [6] особенности поведения виниловых эфиров с β -чредованием атомов кислорода в радикальных реакциях присоединения и теломеризации.

В литературе известны значения полярности и общей активности для БВЭ ($e_1=-1,64$, $Q_1=0,014$ [7]) и для ВГЭ ($e_2=-1,44$ и $Q_2=0,021$ [8]), позволяющие подтвердить высказанное нами положение.

Величина Q , характеризующая реакционную способность мономера, существенно зависит от величины его энергии сопряжения. Понижение энергии сопряжения обусловливает низкую активность мономера и, как следствие, более высокую реакционную способность образующегося радикала. Сравнение величин Q_1 и Q_2 для исследуемых мономеров свидетельствует о меньшей активности радикала ВГЭ, находящегося в антибатной зависимости от реакционной способности мономера.

Синтезированные продукты, содержащие эпоксидные группы, могут легко вступать в разнообразные химические реакции, характерные для оксиранового цикла, образуя структурированные молекулы. Возможно применение их в качестве компаундов, клеев, покрытий. Соолигомеры отвечают в присутствии полиэтиленполиамина (10%) при 293 и 353 К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шостаковский М. Ф. Простые виниловые эфиры. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
2. Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.-Л.: Химия, 1966, с. 200.
3. Трофимов Б. А., Минакова Т. Т., Тандура Т. А., Кульгавова Т. В., Максимов С. М., Григоренко В. И. А. с. 689216 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1980, № 9.
4. Минакова Т. Т., Усманова Т. А., Бродская Э. И., Трофимов Б. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 2, с. 469.
5. Fineman M. A., Ross S. D. J. Polymer Sci., 1950, v. 5, № 2, p. 259.
6. Атавин А. С., Шостаковский М. Ф., Гаврилова Г. М., Трофимов Б. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, № 10, с. 2284.
7. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, с. 255.
8. Морозова Л. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Иркутск: Иркутск. ун-т, 1974, с. 86.

Иркутский институт органической химии
СО АН СССР

Поступила в редакцию
19.X.1981

УДК 541.64:547 (462+35)

ВКЛАД КОМПЛЕКСОБРАЗОВАНИЯ В МЕХАНИЗМ ЧЕРЕДУЮЩЕЙСЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРИ-*n*-БУТИЛСТАНИЛМЕТАКРИЛАТА И МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА

Рзаев З. М., Медякова Л. В., Мамедова С. Г.

Несмотря на то что большинство полимеров и сополимеров с оловоорганической группой в цепи получено путем радикальной гомо- и сополимеризации оловоорганических мономеров, данные о механизме их образования и влиянии пентакоординированного состояния атома олова на кинетические закономерности сополимеризации оловосодержащих мономеров немногочисленны [1-3].