

между кватернизованными и некватернизованными эвеньями. Основное состояние КПЗ является по преимуществу нейтральным, а возбужденное — ионным. За сигнал ЭПР ответственны ион-радикалы — продукты распада комплексов.

Авторы глубоко признательны Н. А. Бах за ценные советы.

Институт электрохимии АН СССР

Поступила в редакцию
21 IX 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. N. C. Yang, Y. Gaoni, J. Amer. Chem. Soc., 86, 5023, 1964.
2. И. Д. Каухман, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A13, 1456, 1971.
3. В. А. Рогинский, В. С. Червоненко, Ф. П. Выбойщиков, Химия высоких энергий, 4, 364, 1970.
4. Г. Б. Сергеев, И. А. Легенсон, Успехи химии, 41, 1567, 1972.
5. D. E. Ilten, M. Calvin, J. Chem. Phys., 42, 3760, 1960.
6. R. Potaschnik, C. R. Goldschmidt, M. Ottolenghi, J. Phys. Chem., 73, 3170, 1970.
7. F. E. Stewart, M. Eisher, W. R. Carper, J. Chem. Phys., 44, 2866, 1966.
8. F. E. Stewart, M. Eisher, Molek. Phys., 12, 173, 1967.
9. C. H. P. Rao, B. Калианараман, M. B. Джордж, Успехи химии, 41, 940, 1972.

УДК 541.64:547 (3 + 422)

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА С НЕКОТОРЫМИ МЕТАКРИЛАТАМИ

**Р. Г. Каржаубаева, Е. М. Шайхутдинов, Т. Л. Буданова,
Э. Ф. Осадчая**

В литературе практически отсутствуют данные по радикальной сополимеризации простых винильных эфиров глицидола. Между тем сополимеры на их основе представляют определенный интерес, поскольку наличие эпоксидной группы позволяет модифицировать эти полимеры.

В данной работе исследована сополимеризация винилглицидилового эфира (ВГЭ) с метил- (ММА), бутил- (БМА) и гептилметакрилатами (ГМА).

ВГЭ синтезировали по методике [1], затем перегоняли при атмосферном давлении, отбирая фракцию с т. кип. 138°, n_D^{17} 1,4458, $MR = 25,7$ (вычислено 25,9). MMA очищали обычным способом [2], перегоняли и использовали фракцию с т. кип. 42—43°/100 tor, n_D^{20} 1,4130. БМА и ГМА очищали по [2], перегоняли, для работы использовали фракции с т. кип. 51—52°/11 tor, n_D^{20} 1,4209 и с т. кип. 96°/8 tor, n_D^{20} 1,4370. Физические константы всех мономеров соответствуют литературным данным. Динитрил азотизомасляной кислоты (ДАК) дважды перекристаллизовывали из метанола и сушили в вакууме до постоянного веса; т. пл. 102—103°.

Сополимеризацию проводили в присутствии 0,4% ДАК при 60° в запаянных дилатометрах с остаточным давлением 10⁻³ tor.

Образующиеся сополимеры очищали трехкратным переосаждением из бензола в метанол и высушивали в вакууме при 20° до постоянного веса. Состав сополимеров определяли по содержанию эпоксидных групп [3].

Сополимеризацию изучали при четырех-пяти различных начальных соотношениях мономеров при степенях превращения не более 10%. Воспроизводимость результатов проверяли в нескольких параллельных сериях опытов (рис. 1).

Поскольку степень превращения не превышала 10%, величины относительных активностей мономеров r_1 (ВГЭ) и r_2 (МА) определяли графически, используя дифференциальное уравнение определения состава сополимеров [4] (табл. 1).

Из рис. 1 и приведенных выше данных видно, что в исследуемых системах $r_1 < 1$, $r_2 > 1$ и при любых исходных соотношениях мономеров сополимеры всегда обогащены метакрилатами как более активными мономерами.

Значения $1/r_1$ свидетельствуют о том, что ММА более активен по отношению к радикалу ВГЭ, чем ГМА. Во всех случаях $r_1 r_2 < 1$ и близко к нулю (особенно для системы ВГЭ—ММА), что свидетельствует о склонности звеньев к чередованию.

Исходя из констант сополимеризации, по методу Медведева—Абкина [5] были рассчитаны вероятности образования различных структур в сополимерах f и средняя длина последовательности однотипных звеньев L .

Из табл. 2 видно, что с увеличением содержания ВГЭ в реакционной смеси вероятность образования участка $M_1 — M_2$ возрастает, в то время как число связей $M_2 — M_2$ уменьшается, что свидетельствует о повышении вероятности чередования звеньев. Соответственно уменьшается средняя длина последовательности звеньев M_2 (L_{M_2}).

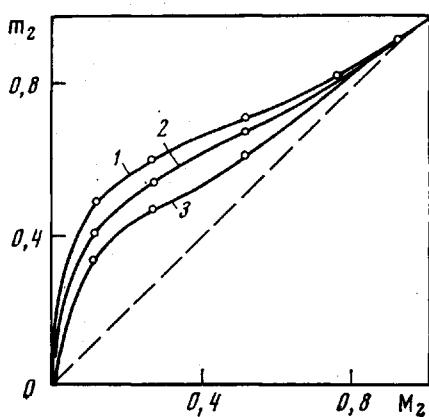


Рис. 1. Кривые состава сополимеров ВГЭ с MMA (1), БМА (2), ГМА (3)

шествия, что свидетельствует о повышении вероятности образования участка $M_1 — M_2$ возрастает, в то время как число связей $M_2 — M_2$ уменьшается, что свидетельствует о повышении вероятности чередования звеньев. Соответственно уменьшается средняя длина последовательности звеньев M_2 (L_{M_2}).

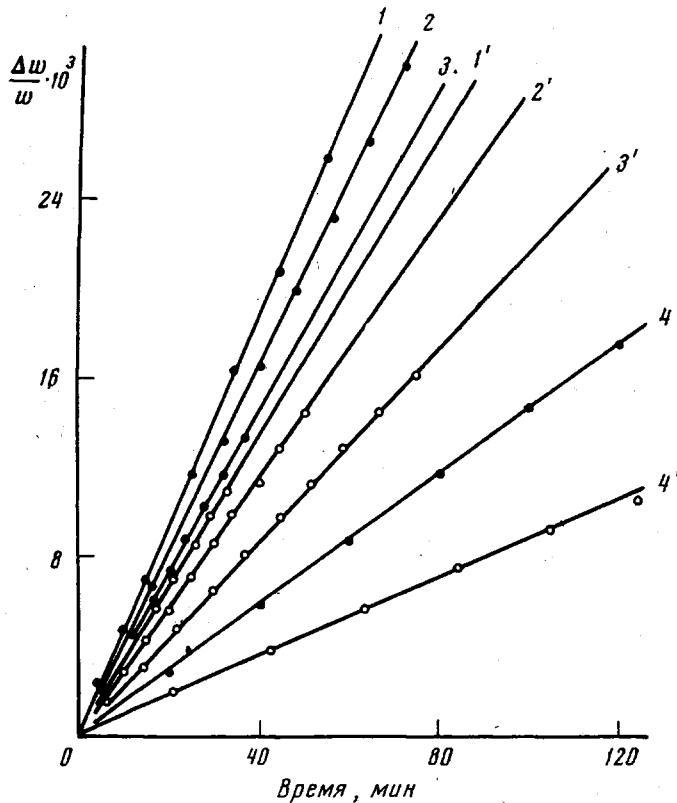


Рис. 2. Кинетика сополимеризации ВГЭ с MMA (1—4) и ВГЭ с ГМА (1'—4')

Исходные соотношения мономеров, мол. %: 1, 1' — 10 : 90, 2, 2' — 25 : 75, 3, 3' — 50 : 50, 4, 4' — 30 : 70

Таблица 1

Константы сополимеризации ВГЭ с метакрилатами (M_2)

M_2	r_1	r_2	t/r_1	$r_1 r_2$
MMA	$0,03 \pm 0,02$	$1,10 \pm 0,10$	33,0	0,03
BMA	$0,06 \pm 0,02$	$1,10 \pm 0,10$	17,0	0,07
GMA	$0,11 \pm 0,02$	$1,00 \pm 0,10$	9,0	0,11

Таблица 2

Вероятность образования различных структур в сополимерах ВГЭ — метакрилаты и средняя длина последовательности однотипных звеньев

Состав, мол. %				Вероятность образования				
M_1	M_2	m_1	m_2	$f_{M_1 M_1}$	$f_{M_1 M_2} = f_{M_2 M_1}$	$f_{M_2 M_2}$	L_{M_1}	L_{M_2}
ВГЭ	MMA	-	-	-	-	-	-	-
10,0	90,0	8,0	92,0	0,0003	0,083	0,835	1,003	11,00
25,0	75,0	19,1	80,9	0,0019	0,187	0,641	1,004	4,20
50,0	50,0	30,8	69,2	0,0096	0,320	0,351	1,024	2,10
75,0	25,0	40,0	60,0	0,0367	0,407	0,150	1,090	1,40
90,0	10,0	50,1	49,9	0,1130	0,420	0,051	1,270	1,12
ВГЭ	BMA	-	-	-	-	-	-	-
25,0	75,0	18,1	81,9	0,0037	0,187	0,622	1,021	4,25
50,0	50,0	33,0	67,0	0,0190	0,316	0,348	1,060	2,10
75,0	25,0	48,2	51,8	0,0710	0,391	0,144	1,449	1,70
ВГЭ	GMA	-	-	-	-	-	-	-
10,0	90,0	8,3	91,7	0,0011	0,090	0,320	1,001	10,10
25,0	75,0	19,8	80,2	0,0072	0,197	0,605	1,039	4,06
50,0	50,0	48,0	52,0	0,0354	0,321	0,321	1,110	2,00
90,0	10,0	64,4	35,6	0,3210	0,324	0,036	1,990	1,11

Из кинетических кривых, представленных на рис. 2, видно, что с увеличением мольной доли ВГЭ в исходной смеси мономеров скорость сополимеризации уменьшается, что связано с меньшей активностью последнего. Следует заметить, что в исследуемых системах с ростом алкильного заместителя скорость сополимеризации уменьшается. В литературе же имеются данные, что при сополимеризации метакрилатов с винилацетатом, винилфениловым эфиром размер алкильного заместителя не оказывает влияния на скорость сополимеризации [6, 7]. Однако, вероятно, в проводимых нами исследованиях скорость определяется не только природой метакрилатов, но и природой второго сомономера — винилглицидилового эфира.

Казахский государственный
университет им. С. М. КироваПоступила в редакцию
12 X 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Wasaburo, T. Snigero, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec., 80, 88, 1959; Chem. Abstrs, 55, 4466, 1961.
2. P. Корли, Сб. Мономеры, Изд-во иностр. лит., 1951, стр. 135.
3. G. King, Nature, 164, 706, 1949.
4. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 67, 1774, 1945.
5. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 56, 177, 1947.
6. T. Otsu, T. Fukumizu, M. Imoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 2257, 1966.
7. Б. А. Жубанов, Е. М. Шайхутдинов, А. Б. Саындыкова, Н. Кадырсизов, Сб. Химия и химическая технология, изд-во МВ и ССО КазССР, 12, 89, 1971.