

катионными центрами в случае ПБИ III также, вероятно, способствует образованию проводящих стопок. Синтез полимерных сложных солей из ПБИ простым одностадийным методом, аналогичным использованному при синтезе модельной соли, приводит, как показано на примере соли из ПБИ IV (таблица), к образцам с более низкой проводимостью, чем при двустадийном синтезе при том же составе.

Полученные результаты показывают возможность синтеза электропроводящих полимерных ион-радикальных солей ТЦХМ на основе протонированных ароматических ПБИ простыми методами. Вместе с тем необходимо отметить значительную неоднородность синтезированных полимерных сложных солей. Спектры ЭПР микрообразцов одного и того же состава сильно отличаются и указывают на присутствие по крайней мере трех типов парамагнитных центров. Все образцы сложных солей содержат, по данным рентгенографического исследования, кристаллическую фазу ТЦХМ; таким образом, значительная часть введенного нейтрального ТЦХМ не входит в состав сложной соли. Возможной причиной неоднородности синтезированных сложных ион-радикальных солей является отмеченная выше склонность ПБИ к образованию прочных сольватов, а также к ассоциации, особенно в концентрированных растворах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Праведников А. Н., Котов Б. В., Тверской В. А. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1978, т. 23, № 5, с. 524.
2. Goodings E. P. Disc. Faraday Soc., 1971, № 51, p. 157.
3. Берендейев В. И., Котов Б. В., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 1, с. 47.
4. Vogel H., Marvel C. S. J. Polymer Sci., 1961, v. 50, № 154, p. 511.
5. Acker D. S., Hertler W. R. J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, № 47, p. 3370.
6. Мостовой Р. М., Глазкова И. В., Котов Б. В., Вашкевич В. А., Варакина Е. Н., Тверской В. А., Зубов Ю. А., Сафонов С. Н., Гасюк О. В., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 5, с. 1042.
7. Иовлева М. М., Бандураян С. И., Иванова Н. А., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 1, с. 42.
8. Котов Б. В., Берендейев В. И., Мостовой Р. М., Праведников А. Н. Докл. АН СССР, 1982, т. 265, № 3, с. 657.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
23.X.1985

УДК 541.64.542.952

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЕНКАРБОНАТА И ВИНИЛАЦЕТАТА В ОКТАНЕ

Ржехина Е. К., Белогородская К. В., Николаев А. Ф.,
Лопытко В. В.

Виниленкарбонат (ВК) обладает низкой активностью в реакциях сополимеризации с некоторыми виниловыми мономерами, в частности с винилацетатом (ВА) [1–4]. Вследствие существенного различия величин r_1 и r_2 возникает проблема получения сополимеров, обогащенных звеньями ВК.

Настоящее исследование посвящено изучению реакции сополимеризации ВК с ВА в среде октана. Различие в растворимости компонентов сополимеризующейся системы (ВК, ВА) в октане создавало возможность направленно регулировать соотношение мономеров в зоне роста полимеризационной цели [5].

ВК после очистки фракционной перегонкой под вакуумом имел т. кип. 162°, n_D^{25} 1,4190.

ВА сушили цеолитами; после очистки фракционной перегонкой он имел т. кип. 73° и n_D^{20} 1,3959.

Октан после сушки цеолитами и очистки фракционной перегонкой имел т. кип. 125,6°, n_D^{70} 1,3970. Сополимеризацию проводили в стеклянных ампулах в атмосфере аргона; выход сополимеров определяли гравиметрическим методом. Состав сополимеров контролировали по содержанию карбонатных звеньев и звеньев ВА [4].

Распределение мономеров по фазам контролировали с помощью хроматографа ХЛ-4 (колонка 1,2 м×6 мм, заполненная силанизированным хроматоном, содержащим 15% сволана от веса носителя). Температура колонки 110°, температура испарителя 150°, ток детектора 120 mA, скорость подачи гелия 4 л/ч.

При смешении октана с ВК и ВА наблюдается расслоение. В этой системе первые два компонента практически взаимно нерастворимы, но ок-

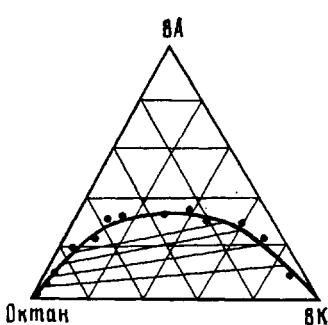


Рис. 1

Рис. 1. Диаграмма системы ВК – ВА – октан при 70°

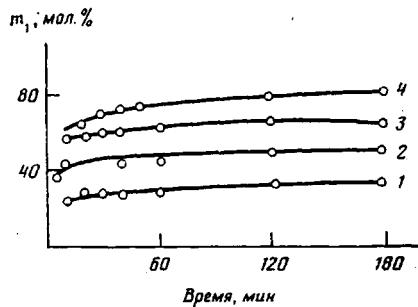


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость содержания звеньев ВК в сополимере m_1 , от времени реакции при исходном мольном соотношении ВК : ВА = 20 : 80 (1), 40 : 60 (2), 60 : 40 (3) и 80 : 20 (4). [ДАК] = 0,2 вес.%; 70°

тан с ВА и ВА с ВК смешиваются неограниченно. Методами титрования и ГЖХ получены данные по равновесию жидкость – жидкость и построены диаграммы, характеризующие взаимную растворимость в системе ВК – ВА – октан при 70° (рис. 1). Определение исходного соотношения компонентов ВК – ВА – октан, при которых эта система гомогенна, количества и состава сополимера, растворимого в реакционной среде (до 10%), позволило нам оценить активность ВК и ВА при сополимеризации в октане с помощью констант, значения которых оказались равными $r_1 = -0,105$ (ВК), $r_2 = 2,34$ (ВА). Следовательно, присутствие октана не оказывает влияния на активность сополимера.

Результаты расчетов вероятности образования триад показали, что наибольший вклад в структуру сополимера вносят триады состава ВА – ВК – ВА и ВА – ВА – ВК, что соответствует представлениям о малой склонности ВК к реакциям гомоприсоединения, характерной для 1,2-замещенных этиленов.

При увеличении содержания октана до 10 вес. % тройная система ВК – ВА – октан разделяется на две фазы (рис. 1), причем нижний слой при любом исходном соотношении мономеров обогащен ВК. Инициатор ДАК хорошо растворим в ВК и в ВА, а в октане нерастворим. При совмещении всех компонентов сополимеризующейся смеси ДАК находится в нижней фазе, обогащенной ВК. Это позволяет направленно осуществлять сополимеризацию в фазе, обогащенной менее активным мономером ВК.

Сополимеризация ВК с ВА в октане отличается рядом особенностей. Состав сополимеров ВК – ВА в ходе реакции не изменяется, несмотря

на значительные отличия в активностях этих мономеров (рис. 2). Состав полученных сополимеров практически соответствует составу исходной смеси мономеров.

Эти особенности обусловлены перераспределением мономеров по фазам таким образом, что в нижней фазе независимо от исходного соотношения мономеров ВК находится в избытке по отношению к ВА. Инициирование реакции, осуществляемое ДАК, происходит в нижней фазе, в среде ВК и ВА. Более активный ВА быстрее реагирует и уходит из сферы реакции, нарушая равновесие между фазами, которое восстанавливается путем поступления ВА из верхней фазы в нижнюю. Таким образом осуществляется непрерывное, самопроизвольное поступление ВА в зону реакции, определяющее постоянство состава сополимера.

Сополимеризация ВК и ВА в октане сопровождается выделением сополимера в отдельную фазу. Растворимость сополимеров ВК — ВА в исходных мономерах существенно зависит от состава: при содержании звеньев ВК до 30 мол. % сополимеры растворимы в ВК и в ВА; с увеличением же содержания звеньев ВК растворимость в ВА резко понижается. Большее сродство сополимеров ВК — ВА к ВК, вероятно, определяет возможность сорбции его осаждающейся полимерной фазой [6], дополнительно создавая благоприятные условия для вхождения ВК в состав сополимера.

Используя особенности изучаемого процесса, можно регулировать состав сополимера, варьируя количество октана в реакционной среде. Как показали расчеты составов фаз, проведенные с учетом полученных результатов (рис. 1) и правила Тарасенкова [7], повышение количества октана в исходной смеси приводит к возрастанию объема верхней фазы. ВА перераспределяется между фазами таким образом, что его количество в нижней фазе уменьшается. Изменение соотношения мономеров в нижней фазе, т. е. в зоне роста цепи, в пользу ВК способствует повышению содержания его в сополимере. Изменение отношения (ВК+ВА) : октан от 2 до 0,2 приводит к увеличению содержания звеньев ВК в сополимере от 40 до 63 мол. % (исходное соотношение мономеров 1 : 1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Marder H. L., Schuerch C. J. *Polymer Sci.*, 1960, v. 44, № 115, p. 120.
2. Hayashi K., Smets G. J. *Polymer Sci.*, 1958, v. 27, № 143, p. 275.
3. Клубикова Л. Е., Климова О. М. Высокомолек. соед. Б, 1967, т. 9, № 7, с. 528.
4. Хэм Д. Сополимеризация. М.: Химия, 1971. 616 с.
5. Николаев А. Ф., Белогородская К. В., Ржехина Е. К. А. с. 899577 (СССР). — Опубл. в Б. И., 1982, № 3.
6. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974. с. 117.
7. Воробьев Н. К., Гольцшмидт В. А., Карапетьянц М. Х., Киселева В. Л., Краснов К. С. Практикум по физической химии. М.: Химия, 1964, с. 185.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
1.XI.1985