

сохраняют способность к фотоактивированию, как и в случае пленок Cu—PbJ_2 , составляет 4—6 месяцев.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что действие света на пленочные структуры PbJ_2 , металл — PbJ_2 и соль металла — PbJ_2 при их последующем контакте с ванной ФП аналогично и выражается эффектами фотоактивирования и дезактивации. Это может, в свою очередь, свидетельствовать о близости природы протекающих в этих системах фотостимулированных процессов. Таким образом, светочувствительность слоев соль меди (серебра) — PbJ_2 связана, очевидно, как и светочувствительность пленок медь (серебро) — PbJ_2 [6], с наличием в них мелкодисперсных центров чувствительности. Эти центры формируются, вероятно, в результате восстановления ионов меди (серебра) частицами свинца, образующимися при термоллизе PbJ_2 в процессе его нанесения, или содержащимися в подложке функциональными группами, например, альдегидными. Благодаря наличию в пленочных слоях таких центров может осуществляться пространственное разделение фотогенерированных в PbJ_2 подвижных носителей заряда и локализация фотоэлектронов, приводящая к формированию центров скрытого изображения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рахманов С. К., Рагойша Г. А., Браницкий Г. А., Свиридов В. В. — Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол. геогр., 1977, № 3, с. 58.
2. Рахманов С. К., Рагойша Г. А., Браницкий Г. А., Свиридов В. В. — Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол., геогр., 1977, № 3, с. 60.
3. Браницкий Г. А., Свиридов В. В., Рахманов С. К., Комаров А. Л., Рагойша Г. А. Тез. докл. Всесоюз. совещ. по воздействию ионизир. излучения на гетерогенные системы. — М., 1976, с. 48.
4. Браницкий Г. А., Рахманов С. К., Рагойша Г. А., Свиридов В. В. — Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1977, т. 22, № 6, с. 457.
5. Браницкий Г. А., Рахманов С. К., Свиридов В. В., Соколов В. Г. А. с. 599246 (СССР). Фотографический материал. — Оpubл. в БИ, 1978, № 11.
6. Рахманов С. К., Рагойша Г. А., Браницкий Г. А., Свиридов В. В. — Тез. докл. II Всесоюз. совещ. по воздействию ионизир. излучения на гетерогенные системы. Кемерово, 1979, с. 121.

Поступила в редакцию
16.09.80.

НИИ ФХП

УДК 541.64 : 678—13 : 678.746

А. В. ПАВЛОВ, Л. К. БУРЫКИНА, И. П. ЗЯТЬКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА И П-ФОРМИЛСТИРОЛА В БЛОКЕ И РАСТВОРЕ

Исследование сополимеризации диенов с различными виниловыми мономерами проведено в основном в эмульсии [1—3]. Однако определенный интерес представляет сополимеризация диенов в блоке и растворе с точки зрения сопоставления констант сополимеризации мономеров и кинетики реакции в различных условиях. Кроме того, при дальнейшей модификации, а также использовании сополимеров изопрена и п-формилстирола предъявляются особые требования к чистоте продуктов. В этой связи наиболее перспективна сополимеризация мономеров в блоке и растворе благодаря простоте выделения и очистки сополимеров. Очистка образцов, полученных эмульсионным методом, представляет определенные трудности.

В данной работе проведено исследование сополимеризации изопрена и п-формилстирола в блоке и растворе метанола и бензола.

Экспериментальная часть

п-Формилстирол синтезирован по методике работы [4]. Очистка мономеров, а также методика анализа сополимеров описаны там же. Динитрил азоизомасляной кислоты дважды перекристаллизован из этанола ($t_{\text{пл}}$

101—102° С). Бензол и метиловый спирт очищены обычным способом.

Сополимеризацию проводили в ампулах при $70 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Концентрация инициатора—динитрила азонизомасляной кислоты составляла 1% от веса мономеров; концентрация мономеров при сополимеризации в растворе — 50 вес. %. Ампулы после обезгаживания заполняли азотом и запаивали. Полученные сополимеры осаждали, выливая реакционную смесь в избыток метанола, затем пересаждали из хлористого метилена в метанол и сушили в вакууме до постоянного веса.

Вязкость сополимеров определяли вискозиметрическим методом при 25°C в хлорбензоле.

Результаты и их обсуждение

Изучена сополимеризация изопрена и п-формилстирола при 70°C в блоке и растворе при соотношении мономеров в реакционной смеси 1:1, 2:1, 4:1. Сополимеризацию проводили в растворителе — бензоле и осадителе — метаноле. Получены сополимеры, характеризующиеся различным химическим составом и характеристической вязкостью (табл. 1).

Исследована кинетика сополимеризации изопрена и п-формилстирола в блоке. На рис. 1 показана зависимость конверсии от времени сополимеризации. Увеличение концентрации п-формилстирола в исходной смеси мономеров от 20 до 50 мол. % приводит к возрастанию скорости сополимеризации от $1 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ мол./л.с. Изменение скорости сополимеризации изопрена и п-формилстирола в блоке можно проанализировать с помощью уравнения [5]

$$v = \frac{v_{\text{ин}}^{1/2} [r_1 (A)^2 + 2 (A) (B) + r_2 (B)^2]}{K_0^{1/2} [r_1 (A)/K_{AA} + r_2 (B)/K_{BB}]},$$

основанного на предположении, что скорость обрыва определяется диффузией макрорадикалов и зависит от гибкости полимерных цепей. При этом константа скорости обрыва K_0 зависит от состава полимерных молекул.

В системе п-формилстирол — изопрен при обогащении образующегося сополимера мономерными звеньями п-формилстирола растет жесткость полимерной цепи, в результате снижается константа скорости обрыва и увеличивается скорость реакции сополимеризации. При сополимеризации мономерной смеси, содержащей 33 и 50 мол. % п-формилстирола, до глубины выше 50% наблюдается гель-эффект, сопровождающийся образованием нерастворимых продуктов.

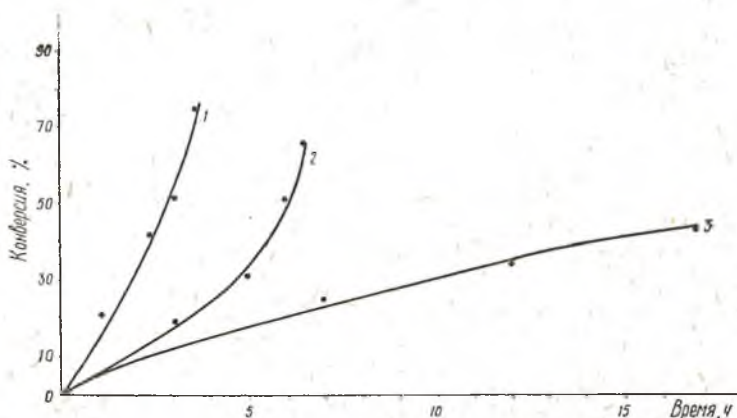


Рис. 1. Зависимость конверсии от продолжительности реакции сополимеризации изопрена и п-формилстирола в блоке. Мольное соотношение изопрен: п-формилстирол 1 : 1 (1), 2 : 1 (2) и 4 : 1 (3)

Характеристические вязкости сополимеров, полученных при конверсии до 40%, уменьшаются с ростом мольной доли п-формилстирола в исходной мономерной смеси. Подобный эффект наблюдался при исследовании эмульсионной сополимеризации данной пары мономеров [4]. Уменьшение характеристических вязкостей может быть вызвано протеканием реакции передачи цепи через альдегидную группу п-формилстирола.

Таблица 1

Сополимеризация изопрена и п-формилстирола в блоке и в растворе

Условия проведения реакции	Соотношение мономеров п-формилстирол: изопрен, мол.	Конверсия, %	Характеристическая вязкость сополимера, дл/г	Содержание мономерных звеньев изопрена в сополимере, мол. %
Сополимеризация в блоке	1 : 1	22	0,05	48,0
		33	0,07	50,0
		52	0,13	54,0
	1 : 2	21	0,15	65,0
		31	0,18	68,0
		55	0,28	73,0
		25	0,04	73,3
	1 : 4	32	0,21	80,0
		45	0,27	78,3
		20	0,12	56,4
Сополимеризация в бензоле	1 : 1	25	0,13	57,0
		33	0,13	58,5
		44	0,14	52,8
	1 : 2	13	0,04	72,0
		16	0,04	71,0
		27	0,12	67,1
		35	0,13	69,0
	1 : 4	19	0,05	75,0
		24	0,11	78,0
		33	0,12	75,5
Сополимеризация в метаноле	1 : 1	37	0,14	77,8
		16	0,05	53,5
		21	0,13	54,0
	1 : 2	38	0,16	51,0
		50	0,16	44,5
		13	0,04	58,7
		21	0,05	64,7
	1 : 4	29	0,13	69,6
		38	0,19	67,2
		22	0,15	81,0
1 : 4	26	0,18	75,7	
	32	0,16	77,5	
		39	0,16	76,4

Исследована кинетика сополимеризации изопрена и п-формилстирола в растворах осадителя — метанола и растворителя — бензола. На рис. 2 показана зависимость конверсии от времени сополимеризации в растворе для различных соотношений мономеров в исходной смеси.

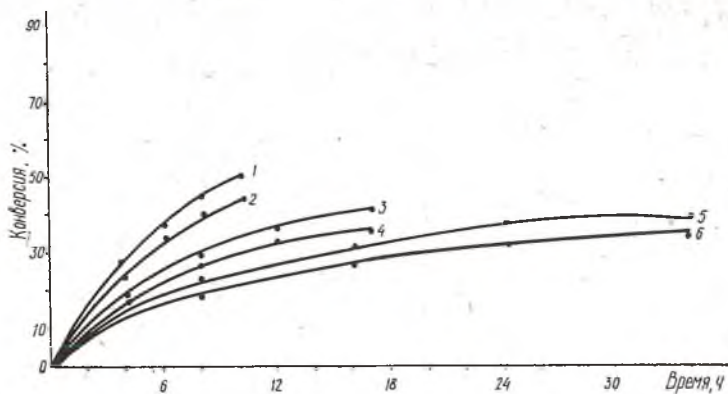


Рис. 2. Зависимость конверсии от продолжительности реакции сополимеризации изопрена и п-формилстирола в растворе метанола (1, 3, 5) и в растворе бензола (2, 4, 6). Мольные соотношения мономеров изопрен: п-формилстирол 1:1 (1, 2), 2:1 (3, 4) и 4:1 (5, 6)

На основании экспериментальных данных рассчитаны скорости реакции (табл. 2). При сополимеризации в растворе реакция протекает быстрее в метаноле, чем в бензоле, так как в осадителе уменьшается константа скорости обрыва K_0 . Подобный эффект наблюдался и на других системах [6, 7].

Таким образом, скорость сополимеризации изопрена и п-формилстирола зависит как от состава реакционной смеси мономеров, так и от условий проведения реакции. Зависимость скорости сополимеризации от состава мономерной смеси определяется главным образом изменением структуры образующегося сополимера, а следовательно, и гибкости полимерных цепей, влияющих на величину константы скорости обрыва. При проведении сополимеризации в эмульсии [4], блоке и растворе с наибольшей скоростью реакция протекает в эмульсии, так как в этом случае K_0 минимальна.

На ранних стадиях реакции значения вязкостей одинаково низки независимо от состава смеси мономеров и природы растворителя. При более высокой конверсии характеристические вязкости сополимеров, полученных в метаноле, несколько выше, чем в бензоле. При сополимеризации в растворе не так четко проявляется зависимость характеристических вязкостей от состава смеси мономеров, как в блоке и эмульсии (см. табл. 1).

Определены константы сополимеризации изопрена и п-формилстирола в растворе, блоке и эмульсии. Для расчета констант использован метод Файнемана—Росса [8]. Найденные величины сопоставлены со значениями констант, рассчитанных с помощью улучшенного линейного графического метода, предложенного Тьюшоном [9].

Таблица 2

Скорости сополимеризации изопрена и п-формилстирола в блоке, растворе метанола и бензола

Состав исходной смеси мономеров изопрен-п-формилстирол, мол	Скорость сополимеризации, мол/л·с		
	в бензоле	в метаноле	в блоке
1 : 1	$0,90 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$
2 : 1	$0,42 \cdot 10^{-4}$	$0,50 \cdot 10^{-4}$	$1,75 \cdot 10^{-4}$
4 : 1	$0,37 \cdot 10^{-4}$	$0,41 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$

Значения констант сополимеризации
изопрена и п-формилстирола

Условия проведения сополимеризации	Константы сополимеризации, рассчитанные по методу Файнемана—Росса		Константы сополимеризации, рассчитанные по методу Тюдоша	
	r_1 изопрена	r_2 п-формилстирола	r_1 изопрена	r_2 п-формилстирола
Метанол	0,55	0,17	0,80	0,22
Бензол	0,55	0,18	0,80	0,20
Блок	0,60	0,15	0,77	0,21
Эмульсия	0,44	0,18	0,87	0,21

Согласно приведенным данным (табл. 3), константы сополимеризации изопрена и п-формилстирола в блоке, растворе и эмульсии практически постоянны и не зависят от условий проведения реакции. Сравнивая величины констант, рассчитанных двумя методами, можно отметить, что для п-формилстирола они имеют постоянное значение, в то время как константа сополимеризации изопрена больше при расчете по методу Тюдоша, который в отличие от классического метода Файнемана—Росса позволяет учитывать взаимодействие диенов не только путем 1,4-присоединения, но и при 1,2- и 3,4-присоединении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Orr R. I., Williams H.—Can. J. Chem., 1952, v. 30, p. 108.
2. Barnett G. M., Cameron C. G., Thorat P. L.—J. Polym. Sci., 1970, v. A1, p. 3435.
3. Morton M., Gibbs W. E.—J. Polym. Sci., 1963, v. A1, p. 2679.
4. Павлов А. В., Бурькина Л. К., Зятыков И. П., Сагайдак Д. И.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим, биол., геогр., 1977, № 3, с. 26.
5. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации.—М., 1966, с. 144.
6. Abege I., Golfinger G., Naidus H., Mark H.—J. Phys. Chem., 1945, v. 49, p. 211.
7. Shapiro A.—J. Chem. Phys., 1950, v. 47, p. 723.
8. Faineman M., Ross S. D.—J. Polym. Sci., 1950, v. 5, p. 259.
9. Kelen T., Tudos F.—J. Macromol. Sci.—Chem., 1975, v. A9, p. 1.

Поступила в редакцию
30.10.79.

НИИ ПФП

УДК 547.729

И. Г. ТИЩЕНКО, О. Н. БУБЕЛЬ,
Г. З. СТАСЕВИЧ, В. А. КОЗИНЕЦ

СИНТЕЗ КЕТАЛЕЙ АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ГЛИЦЕРИНОВ

В продолжение наших исследований по синтезу кеталей замещенных глицеринов [1] мы осуществили превращение ряда цис- и транс-4-бензоил-1,3-диоксоланов в кетали арилзамещенных глицеринов посредством взаимодействия названных 1,3-диоксоланов с бромистым фенилмагнием и алюминогидридом лития, а также гидрированием 1,3-диоксоланов над палладием.

Так, при реакции цис- и транс-2,2-диметил-5-арил-4-бензоил-1,3-диоксоланов (I—V) с бромистым фенилмагнием в эфире с выходом 77—85% получены соответственно цис- и транс-2,2-диметил-5-арил-4-(дифенилосиметил)-1,3-диоксоланы VI—X (таблица).