Показатели очищенных N-ВК и 2-ВП были близки к литературным данным, анализ сополимеров на азот проводился по модифицированному методу Кьельдаля.

Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, В. Н. Кашаева

Поступило в редакцию
2 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

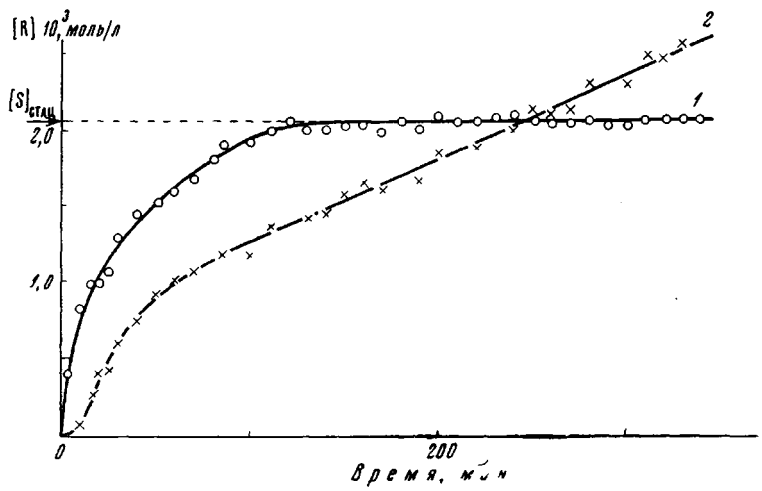
1. M. Imoto, T. Otsu, B. Yamada, A. Shimizu, Makromolek. Chem., 82, 277, 1965.

УДК 541(64+49)

О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Глубокоуважаемый редактор!

Для выяснения механизма влияния комплексообразователей на скорости элементарных актов радикальной полимеризации [1] мы исследовали процесс возникновения и превращения радикалов при фотолизе замо-



Кинетика накопления радикалов, ответственных за синглетный сигнал ЭПР *S* (*1*), за семикомпонентный ЭПР-сигнал R_1 (*2*)

роженных (77°) стеклообразных смесей бутилметакрилата (БМА) и диэтилалюминийхлорида методом ЭПР.

При облучении чистого стеклообразного мономера заметного образования парамагнитных продуктов не наблюдается. В бинарных системах, содержащих мономер и комплексообразователь, уже при малых временах облучения (3—5 мин., лампа ДРШ-250, $\lambda > 400$ *ммк*) появляется широкий синглетный сигнал (*S*) ($\Delta H_p = 75$ *э*) и окраска ($\lambda_{макс} = 430$ *ммк*). При дальнейшем облучении на синглет накладывается другой спектр, содержащий 7 компонент сверхтонкой структуры ($\Delta H_p = 22$ *э*) и отвечающий радикалу $(CH_3)_2\dot{C}COOC_4H_9$ (R_1) [2]. Наиболь-

ший выход радикалов наблюдается при соотношении БМА: $Al(C_2H_5)_2Cl = 2$. Фотоактивную частицу, отвечающую такому составу смеси, обозначим K. Изменение концентраций обоих радикалов со временем показано на рисунке. Вид кинетических кривых позволяет предположить, что процесс образования радикала является, по меньшей мере, двухстадийным и протекает через образование промежуточного продукта, ответственного за спектр S. Из сопоставления наклонов начальных участков накопления E и R_1 при $[S] = [S]_{стац}$ следует, что реакция образования S является обратимой. Темновые процессы в рассматриваемой системе отсутствуют, поэтому весь процесс может быть описан схемой: $K \underset{h\nu_2}{\overset{h\nu}{\rightleftharpoons}} S \xrightarrow{h\nu_2} R_1$. Реакцию дезактивации $S \rightarrow K$ в чистом виде можно наблюдать при облучении системы светом $\lambda > 400$ *ммк* или при разогревании ее до температуры выше 110° K. При этом образец обесцвечивается. Кинетический анализ приведенной схемы показывает, что она хорошо описывает все детали изученного процесса.

Таким образом, мы имеем дело с особым механизмом инициирования, имеющим глубокие аналогии с явлением фотохромизма [3]. Этот процесс включает в себя, по видимому, стадию переноса электрона от свободного к комплексно-связанному мономеру. На втором этапе после поглощения нового кванта промежуточный продукт переходит в первичный радикал R_1. При температурах 120 — 130° K первичный радикал переходит в радикал роста цепи $\sim CH_2 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} - COOC_4H_9$. Аналогичные процессы происходят в тройных смесях: углеводородный мономер (бутадиен, стирол, изопрен) — БМА — диэтилалюминийхлорид, где полимеризация в жидкой фазе приводит к чередующимся сополимерам [4].

В работах [5, 6] сделано предположение, что взаимодействие свободного и комплексно-связанного мономера приводит к образованию бирадикалов, ведущих дальнейшую полимеризацию. Обнаружение первичных монорадикалов БМА (R_1) на стадии инициирования при 77° K и их переходов в радикалы роста при повышении температуры, по-видимому, исключает непосредственное участие бирадикалов в процессах инициирования и роста цепи в рассматриваемых системах.

Г. С. Георгиев, В. И. Пергушов,
В. П. Зубов, В. Б. Голубев

Поступило в редакцию
7 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кабанов, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969.
2. J. Sakai, M. Iwasaki, J. Polymer Sci., 7, A-1, 1749, 1969.
3. R. Dessauer, J. P. Paris, Advances in Photochem., 1, 275, 1963.
4. M. Horooka, H. Yabuuchi, J. Iseki, Y. Nakai, J. Polymer Sci., 6, A-1, 1381, 1968.
5. N. G. Gaylord, A. Takahashi, J. Polymer Sci., B6, 743, 749, 1968.
6. A. Takahashi, N. Gaylord, Polymer Preprints, 10, 546, 1969.