

[16] и ПДМС [9] (рис. 2) описываются эмпирическими зависимостями:

$$(T_1 - T_2)/T_1 = \varphi_2 M^{0.22} (1.5 + 2.3\varphi_2) \text{ (ПЭО);}$$

$$(T_1 - T_2)/T_2 = 2.5\varphi_2^2 M \cdot 10^{-4} \text{ (ПДМС)}$$

Эти соотношения свидетельствуют, что действительно зависимость T_2 от M , отличающаяся от T_1 , связана с зависимостью T_2 от φ_2 , т. е. определяется межмолекулярными взаимодействиями.

Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
6 III 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, «Химия», 1966.
2. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967.
3. B. Zimm, J. Chem. Phys., 24, 269, 1956.
4. Т. Н. Хазанович, Высокомолек. соед., 5, 112, 1963.
5. R. Ullman, J. Chem. Phys., 43, 3161, 1965; 44, 1558, 1966.
6. И. С. Градштейн, И. М. Рыжих, Таблицы интегралов сумм, рядов и произведений, Физматгиз, 1963.
7. N. Bloembergen, E. Purcell, R. Pound, Phys. Rev., 73, 679, 1948.
8. E. Anderson, K. Lin, R. Ullman, Disc. Faraday Soc., 49, 257, 1970.
9. C. Cuniberti, J. Polymer Sci., 8, A-2, 2051, 1970.
10. О. А. Мочалова, И. Я. Слоним, В. Е. Древаль, Т. Е. Юсупов, Г. П. Взводская, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., A14, 1294, 1972.
11. W. Slichter, D. Davis, Macromolekules, 1, 47, 1968.
12. В. П. Будтов, В. П. Фоканов, Высокомолек. соед., A14, 2487, 1972.
13. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
14. D. McCall, D. Douglass, E. Anderson, J. Polymer Sci., 59, 301, 1962.
15. A. Odajima, J. Phys. Soc. Japan, 14, 777, 1959.
16. K. Liu, R. Ullman, J. Chem. Phys., 48, 1159, 1968.

УДК 541(624+127):546.34

О СКОРОСТИ ИНИЦИРОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛИТИЯ

Д. К. Поляков, С. Н. Бирюкова, Г. Р. Полякова,
А. Л. Изюмников

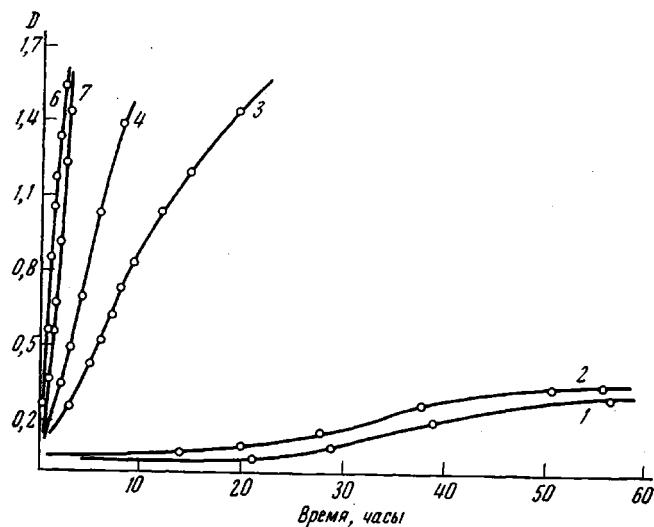
Большинство исследований реакций полимеризации под действием лития в углеводородных средах посвящено изучению микроструктуры полимеров. Кинетические измерения процесса проводились в очень ограниченной степени [1]. Это связано, по-видимому, с относительно малыми скоростями полимеризации, плохой воспроизводимостью кинетических результатов, трудностями получения стандартизованных дисперсий лития и т. д. Между тем получение информации о влиянии различных факторов на скорость гетерогенных реакций с участием лития необходимо для решения ряда важных практических задач.

В настоящей работе для изучения инициирования полимеризации выбрана модельная реакция между литием и смесью стирола с антраценом в толуоле. Взаимодействие этих мономеров с литием сопровождается появлением растворимого низкомолекулярного окрашенного сополимера, имеющего максимум поглощения при 420 нм, что позволяет контролировать ход этой реакции спектрофотометрически *.

* Исследование [2] показало, что в данной системе антраценильные активные центры преобладают.

Как было показано в работе [2], доля реакций передачи цепи через антрацен за время измерений невелика, а концентрацию антрацена легко поддерживать постоянной вследствие его малой растворимости. Таким образом, при использовании данной модельной системы, измеряя рост оптической плотности на длине волнны 420 нм во времени, можно оценить скорость перехода лития в растворимое металлоорганическое соединение в зависимости от различных факторов.

Дисперсия лития получена электроэрозионным способом в среде гептана, ее удельную поверхность определяли по фотографиям, полученным



Изменение оптической плотности D во времени на длине волнны 420 нм при совместной полимеризации стирола и антрацена под действием дисперсии лития. Цифры у кривых — номера полимеров; кривая, соответствующая опыту 5, не приведена

на микроскопе МИН-8. Исследования спектров и кинетические измерения проводили на спектрофотометре СФ-16. Средненесчисленные молекулярные веса определяли на приборе фирмы «Хитачи», модель 115.

Из таблицы и рисунка видно, что при применении в качестве перемешивающего устройства обычной магнитной мешалки, не касающейся дна и стенок сосуда, время реакции очень велико. При этом наблюдается значительный индукционный период (10–15 час.), реакция протекает с низкой скоростью, образуются полимеры с относительно высокой характеристической вязкостью (0,4). Увеличение концентрации стирола в три раза при прочих равных условиях не дает практически никаких преимуществ, скорость увеличивается всего в 1,26 раза, а характеристическая вязкость — вдвое (таблица, опыты 1,2, рисунок).

Значительное увеличение скорости наблюдается, если видоизменить магнитную мешалку и выполнить ее в виде стеклянных бусинок с запаянными кусками магнитной проволоки. В этом случае продолжительность индукционного периода сокращается до 1 часа, характеристическая вязкость образующегося сополимера резко падает (ниже 0,1, опыт 3).

Удвоение числа бусинок ведет к увеличению скорости почти в три раза, а развитие удельной поверхности применяемой дисперсии в два раза при прочих равных условиях дает выигрыш в скорости только в 1,4 раза.

Эти данные свидетельствуют о том, что скорость инициирования в изучаемой системе гораздо слабее зависит от концентрации мономеров (опыты 1 и 2), чем от состояния поверхности щелочного металла и способа ее обработки. Для доказательства этого нами была приготовлена специальная магнитная насадка и сосуд, моделирующие шаровую мельницу. В этом

**Скорость образования активных центров при комнатной температуре
в системе стирол — антрацен — дисперсия лития — толуол в зависимости
от применяемых условий эксперимента ***

Опыт, №	Количество дисперсии лития, мг	Удельная поверхность дисперсии, м ² /г	Стирол, г	$\operatorname{tg}\alpha = \frac{\Delta D}{\Delta t}$	Относительное увеличение скорости	Способ перемешивания
1	5,3	0,4	1,82	0,0065	1	Магнитная мешалка, не касающаяся дна и стенок сосуда
2	5,3	0,4	6,35	0,0082	1,26	То же
3	5,3	0,4	1,80	0,070	10,8	15 стеклянных бусинок с запаянными кусками магнитной проволоки (диаметр 3 мм)
4	5,0	0,4	1,80	0,18	27,7	30 тех же бусинок
5	5,0	0,8	1,80	0,094	14,5	15 бусинок
6	5,0	0,8	1,80	1,05	162	Стеклянная магнитная насадка (1 мл содержит 250 бусинок диаметром 1 мм)
7	49,3	0,8	1,80	1,84	283	30 бусинок

* Антрацен во всех опытах вводили в количестве большем, чем это необходимо для образования насыщенных растворов (0,04 моль/л).

случае продолжительность индукционного периода сокращается до 30 мин., а наблюдаемая скорость более чем на два порядка превышает скорость при «нейтральном» перемешивании, применявшемся в опытах 1 и 2.

Дальнейшая интенсификация обработки дисперсии щелочного металла возможна при применении специальных устройств, так как использование прибора с магнитными мешалками не дает возможности увеличить число оборотов сверх 200–300 об/мин. Однако получение точных количественных закономерностей на таких приборах значительно труднее, так как их использование связано с отказом от вакуумной методики.

Интересно отметить, что молекулярные веса получающихся сополимеров при интенсивной обработке дисперсии не превышают 10 000 даже при выходе, близком к 100 %, а при небольшом выходе — могут быть <1000. Использование в качестве мономера одного стирола ведет в аналогичных условиях к значительно большим молекулярным весам и повышению полидисперсности от 1,7 до 2,23. Низкомолекулярные «живущие» олигомеры, получаемые на основе стирола и антрацена, являются хорошими инициаторами полимеризации изопрена, МВР при этом расширяется незначительно.

Таким образом, в работе показано, что повышение эффективности инициирования с участием металлического лития возможно путем пластической деформации этого металла. Можно полагать, что роль деформации не только в увеличении и обновлении поверхности, но и в создании линейных дефектов — дислокаций в кристаллической решетке лития, количество которых после выхода на поверхность определяет скорость инициирования.

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

Поступила в редакцию
10 VIII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Р. Гантмахер, Сб. Кинетика образования и превращения макромолекул, «Наука», 1968.
2. Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., A15, 584, 1973.