

и изопрена, а также подчеркивают влияние высокоразвитых межфазных границ раздела на протекание релаксационных процессов в двухфазных смесях полимеров.

В заключение авторы выражают благодарность проф. Н. Ф. Бакееву за неоднократное участие в обсуждении результатов этой работы.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
5 V 1976

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

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Марей, Е. А. Сидорович, Механика полимеров, 1965, № 5, 85.
2. Г. С. Конгаров, Г. М. Бартенев, Каучук и резина, 1973, № 4, 17.
3. Н. Я. Бубен, В. И. Гольданский, Л. Ю. Златкевич, В. Г. Никольский, В. Г. Раевский, Высокомолек. соед., А9, 2275, 1967.
4. Ю. С. Липатов, В. А. Вонсяцкий, Е. П. Мамуля, Г. Я. Боярский, Высокомолек. соед., Б16, 838, 1974.
5. В. Г. Никольский, Н. А. Миронов, Заводск. лаб., 39, 1272, 1973.
6. В. Н. Кулезнев, Сб. Многокомпонентные полимерные системы, под ред. Р. Голда, «Химия», 1974.
7. Н. Ф. Бакеев, З. Я. Берестнева, З. Ф. Жарикова, М. В. Каждан, Высокомолек. соед., А15, 2128, 1973.

УДК 541.(64+127) : 547.391.1

### КИНЕТИКА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ РАССТЕКЛОВЫВАНИИ СПИРТОВОЙ МАТРИЦЫ

А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов

Как было показано в [1–3], при полимеризации винильных мономеров в кристаллическом состоянии необходима возможность трансляционных смещений молекул мономера к активному центру растущей полимерной цепи. При этом существенным образом должны оказываться влияние окружающей матрицы и межмолекулярных взаимодействий. Поэтому снижение потенциальных барьеров межмолекулярных взаимодействий должно приводить к тому, что реакцию полимеризации с достаточно большими скоростями можно наблюдать при более низких температурах. Действительно, реакцию полимеризации акриловой кислоты (АК) в стеклообразной спиртовой матрице удалось провести на 70–80° ниже, чем в кристаллической матрице собственного мономера [4]. Это позволило ближе подойти к изучению истинно кинетических параметров взаимодействия мономера с активным центром.

В настоящей работе более детально исследована кинетика низкотемпературной полимеризации АК в стеклообразной спиртовой матрице (этанол, метанол) при изменении концентрации мономера от 1 до 17 %.

Для исследования кинетики полимеризации использовали дигатермический калориметр [5] и радиоспектрометр ЭПР-2 ИХФ (описание методик см. [2–4]). АК, перегнанную при давлении 10 тор и температуре  $40 \pm 1^\circ\text{C}$ , смешивали с абсолютным спиртом (этанол, метанол) в концентрациях 1–17 вес.%. Образцы дегазировали на вакуумной установке, быстро замораживали (затоплением в жидкий азот) и облучали на  $\gamma$ -источнике  $\text{Co}^{60}$  (до дозы 2 Мрад). В калориметрических исследованиях размораживание образцов проводили со скоростью 0,5 град/мин. ЭПР-исследования проводили в тонкостенных ампулах из стекла «Луч» с терmostатированием образцов непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра в струе паров азота. Выход полимера после разогревания образца определяли гравиметрически.

Как можно видеть из рис. 1, б, при разогревании  $\gamma$ -облученных растворов АК в этаноле на калориметрической кривой после расстекловывания ( $T_c \approx 102^\circ\text{K}$ ) наблюдается тепловыделение, связанное с полимеризацией АК. При температуре несколько большей  $T_c$  ( $T \approx 108^\circ\text{K}$ ) по спектрам ЭПР регистрируется первый акт присоединения мономера и образования олигомерных радикалов ( $R_m^{\cdot} + M \rightarrow R_{ol}^{\cdot}$ ). Растущий макрора-

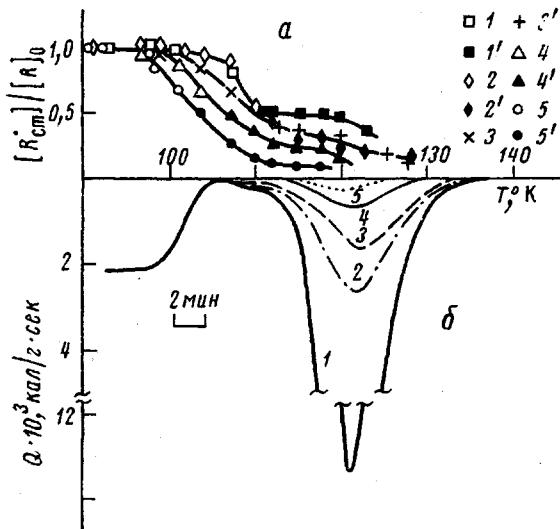


Рис. 1. Изменение концентрации  $[R^{\cdot}]_{ct}$  радикалов (а) и скорости полимеризации (б)  $\gamma$ -облученных при  $77^\circ\text{K}$  (доза – 2 Мрад) замороженных растворов АК с концентрацией 17 (1, 1'), 8, (2, 2'), 4 (4, 4'), 1% (5, 5') и с добавкой 4% ПАК с температурой (3, 3'); 1–5 –  $R_m^{\cdot}$ , 1'–5' –  $R_p^{\cdot}$

дикал в переохлажденной жидкости при этом находится в специфической неравновесной конформации за счет взаимодействия с молекулами спиртовой матрицы (рис. 2, а, спектр 2 и подробнее в [4, 6]). При увеличении длины растущей полимерной цепи ( $R_{ol}^{\cdot} \xrightarrow{k_{ol}} R_p^{\cdot}$ ) ее трансляционная подвижность резко падает, а вместе с этим падает и вероятность обрыва.

Действительно, как видно из рис. 1, а, несмотря на повышение температуры, концентрация растущих макрорадикалов  $R_p^{\cdot}$  при  $110$ – $120^\circ\text{K}$  остается постоянной, а на калориметрической кривой на эту же область температур приходится пик тепловыделения, обусловленный полимеризацией (рис. 1, б). При дальнейшем разогревании образца вязкость раствора настолько понижается, что становится возможным перемещение и рекомбинация радикалов  $R_p^{\cdot}$ . Этому температурному участку спада концентрации  $[R_p^{\cdot}]$  на кривой размораживания соответствует спад скорости полимеризации (рис. 1). При этом макрорадикалы, видимо, сворачиваются, окружают себя полимерной матрицей и приобретают обычную конформацию (рис. 2, а, спектр 3 и подробнее в [4, 6]), характерную для полимеризации АК в кристаллической матрице собственного мономера [3] и в собственной полимерной матрице [7].

Олигомерные радикалы  $R_{ol}^{\cdot}$  и более «длинные» макрорадикалы  $R_p^{\cdot}$  по своим спектрам ЭПР неразличимы. Однако они обладают разными кинетическими характеристиками относительно реакции рекомбинации. При этом существенным звеном в процессе полимеризации является конкуренция двух реакций



Предельная степень превращения  $R_{\text{ол}}^{\cdot}$  в  $R_p^{\cdot}$  при  $t \rightarrow \infty$  дается выражением

$$[R_p^{\cdot}]_{\infty} \approx \frac{k_p}{k_{\text{ол}}} \cdot [M]_0 \ln \left( 1 + \frac{k_{\text{ол}}}{k_p} \cdot \frac{[R]_0}{[M]_0} \right), \quad (3)$$

$[R]_0$  и  $[M]_0$  — начальные концентрации радикалов и мономера соответственно. Поскольку в этом выражении зависимость от  $[M]_0$  логарифмического члена весьма слабая, то можно считать, что

$$[R_p^{\cdot}]_{\infty} \sim [M]_0; \quad w_0 = k_p [R_p^{\cdot}]_{\infty} \cdot [M]_0 \sim [M]_0^2 \quad (4)$$

Для проверки этих соотношений были проведены эксперименты по низкотемпературной пост-полимеризации АК в стеклообразной матрице этанола при различной начальной концентрации мономера. На рис. 1, а

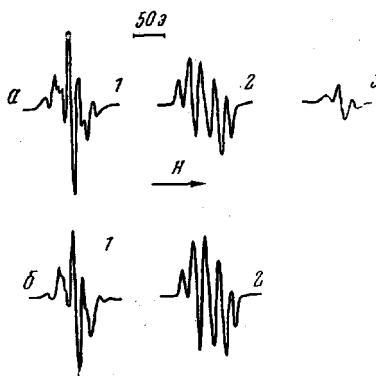


Рис. 2

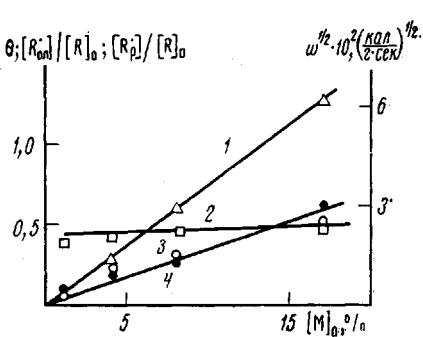


Рис. 3

Рис. 2. Спектры ЭПР  $\gamma$ -облученного при 77° К (доза – 2 Мрад) раствора АК в этаноле (а) и метаноле (б) при 77° (1), 108 (2) и 125° К (3)

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации при 117° К (1), концентрации зарождающихся полимерных цепей  $[R_{\text{ол}}^{\cdot}]/[R]_0$  (2), концентрации макро-радикалов  $[R_p^{\cdot}]$  (3) и выхода полимера  $\theta$  (4) от исходной концентрации АК в растворе  $[M]_0$

приведены кривые размораживания для образцов с начальной концентрацией мономера  $[M]_0$ , изменяющейся от 1,0 до 17 %. При этом темные точки соответствуют радикалам  $R_{\text{ол}}^{\cdot}$  и  $R_p^{\cdot}$ , а светлые — радикалам мономера  $R_m^{\cdot}$ , спиртовым радикалам  $R_{\text{сп}}^{\cdot}$  и радикалам «прилипания» атома  $H^{\cdot}$  к мономеру



Из рис. 3 видно, что отношение  $[R_{\text{ол}}^{\cdot}]/[R]_0 \approx 0,5$  и остается постоянным во всем диапазоне концентраций  $[M]_0$  (1,0–17 %).

Для выяснения эффективности образования радикалов  $MH^{\cdot}$  по реакции (6) были исследованы спектры ЭПР облученного 17 %-ного раствора АК в метаноле (рис. 2, б). Как известно, спектр ЭПР радикалов  $R_{\text{сп}}^{\cdot}$  в метаноле ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) представляет собой триплет с расщеплением  $\Delta H_3 = -20$  э, а спектр радикалов  $MH^{\cdot}$  состоит из пяти линий ( $\Delta H_5 \approx 25$  э) [2]. Поэтому о количестве радикалов  $MH^{\cdot}$  можно было судить по интенсивности крайних (1- и 5-й) компонент, не перекрывающих спектром ра-

дикала  $R_{\text{ол}}^{\cdot}$ . Поскольку в облученной АК, как было показано в [2], в основном присутствуют радикалы  $MH^{\cdot}$ , то это позволило найти коэффициент формы спектров ЭПР  $MH^{\cdot}$  относительно крайних компонент и определить абсолютное количество радикалов  $MH^{\cdot}$  в облученном растворе АК, которое оказалось равным половине общей концентрации. Таким образом, практически все атомы  $H^{\cdot}$  улавливаются молекулами мономера и  $[MH^{\cdot}] \approx 0,5 [R]^{\cdot}_0$ .

Поскольку частота трансляционной подвижности молекул в этой системе больше, частоты актов инициирования и присоединения мономера к растущей полимерной цепи [4], то независимость  $[R_{\text{ол}}^{\cdot}]$  от концентрации мономера  $[M]^{\cdot}_0$  может указывать на то, что молекулы мономера образуют комплексы друг с другом, и локальная концентрация  $[M]_{\text{лок}} = \text{const} > [M]^{\cdot}_0$ . Однако для радикалов  $[R_p^{\cdot}]$  зависимость от  $[M]^{\cdot}_0$  уже существенна, и на рис. 1, а видно, как падает температурной независимости на кривой размножения  $R_{\text{ст}}^{\cdot}(T)^*$  снижается при уменьшении начальной концентрации мономера. Если величину  $[R_p^{\cdot}]$  определить как концентрацию радикалов на температурном плато (рис. 1 при  $117^{\circ}\text{K}$ ), то концентрация  $[R_p^{\cdot}]$  действительно пропорциональна  $[M]^{\cdot}_0$  (рис. 3), что хорошо согласуется с уравнениями (3) и (4). При этом с увеличением концентрации мономера выход полимера  $\theta$  увеличивается симбатно с  $[R_p^{\cdot}]$  так, что  $\theta \approx [R_p^{\cdot}] / [R]^{\cdot}_0$  (на рис. 3 темные и светлые точки совпадают). Более того, как видно из рис. 3, в согласии с выражением (4) зависимость начальной скорости  $w_0$ , полученной рассечением семейства калориметрических кривых (рис. 1, б) при  $T=117^{\circ}\text{K}$ , от концентрации мономера хорошо спрямляется в координатах  $w_0 - [M]^{\cdot}_0$ . Для константы скорости роста полимерной цепи в этой системе (с учетом данных, приведенных в [4]) получаем следующее выражение:

$$k_p = 5 \cdot 10^{-3} \exp \{-10700/RT\} \text{ см}^3/\text{сек} \quad (7)$$

Из параметров полученных прямых (рис. 1) согласно выражению (3) методом последовательных приближений можно вычислить абсолютное значение  $k_{\text{ол}} = 5 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3/\text{сек}$  (при  $k_p = 5 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3/\text{сек}$  для  $117^{\circ}\text{K}$  из (7)).

Из уравнений (1) и (2) видно, что концентрацию  $[R_p^{\cdot}]$  (и соответственно выход полимера) можно увеличить уменьшением  $k_{\text{ол}}$ , что можно достичь увеличением вязкости системы.

Действительно, при увеличении вязкости системы введением в нее предварительно полиакриловой кислоты (ПАК) удается увеличить как соотношение  $[R_p^{\cdot}] / [R]^{\cdot}_0$ , так и выход полимера. Был проведен следующий эксперимент: пост-полимеризацию проводили с 4%-ным спиртовым раствором АК, к которому предварительно было добавлено 4,0% ПАК. В результате выход полимера (ср. кривые 3 и 4 рис. 1, б) увеличился с 20 до 35%, и отношение  $[R_p^{\cdot}] / [R]^{\cdot}_0$  тоже возрастает (ср. кривые 3 и 4 рис. 1, а). Этот факт еще раз подтверждает большую роль межмолекулярных взаимодействий в матрице для полимеризационных процессов при расстекловывании.

Отделение Института  
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
12 V 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Михайлов, А. И. Большаков, Я. С. Лебедев, В. И. Гольданский, Физика твердого тела, 14, 1172, 1972.
2. А. И. Большаков, Б. П. Мельников, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Химия высоких энергий, 5, 57, 971.

\* Кинетика гибели имеет ступенчатый характер;  $R_{\text{ст}}$  – концентрация радикалов, «стабильных» при данной температуре [4].

3. А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Высокомолек. соед., А15, 470, 1973.
  4. А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Докл. АН СССР, 205, 379, 1972.
  5. А. М. Каплан, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Химия высоких энергий, 3, 460, 1970.
  6. А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов, Ж. теоретич. и эксперим. химии, 10, 831, 1973.
  7. С. Э. Бреслер, Э. Н. Казбеков, Е. М. Саминский, Высокомолек. соед., 1, 1374, 1959.
- 

УДК 541.64:547(315.2+254.31)

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ТЕТРАГИДРОФУРАНА НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ БУТАДИЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ БАРИЙОРГАНИЧЕСКОГО ИНИЦИАТОРА

*Р. В. Басова, Г. А. Кабалина, А. А. Арест-Якубович*

Недавно было показано, что инициаторы на основе бария в углеводородных средах образуют полимеры и сополимеры бутадиена с повышенным содержанием цис-1,4-звеньев [1, 2]. Так как в литературе нет методов прямого синтеза барийорганических соединений в отсутствие сольватирующих растворителей, то единственным путем для исследования процессов в углеводородных средах является применение инициаторов, полученных в эфирном растворителе (например, в ТГФ) с последующим его удалением путем откачки в вакууме и заменой неполярным растворителем [2, 3]. Вместе с тем известно, что в случае щелочных металлов присутствие даже малых количеств электронодоноров существенно влияет на структуру и состав полимеров и кинетику процессов [4]. Поэтому представляет большой интерес проверка остаточного содержания ТГФ в барийорганических инициаторах в зависимости от условий откачки, а также исследование влияния малых добавок ТГФ на стереоспецифичность этих инициаторов.

Инициатор – бариевую соль димерного диамиона дифенилэтилена (Ва-ДФЭ) получали путем взаимодействия металлического бария с 1,1-дифенилэтиленом в среде ТГФ [1, 3], затем удаляли ТГФ откачкой в вакууме ( $\sim 10^{-4}$  torr) и заменяли его бензолом. Остаточный ТГФ определяли хроматографическим анализом бензольных растворов после дезактивации инициатора, используя в качестве стандарта раствор ТГФ в бензоле известной концентрации. Микроструктуру полимеров определяли методом ИК-спектроскопии.

Данные по анализу остающегося в инициаторе ТГФ в зависимости от условий его удаления (табл. 1) показывают, что ТГФ весьма слабо связан с бариевым противоионом. Уже при простой откачке Ва-ДФЭ в вакууме в течение 2 час. при комнатной температуре отношение ТГФ:Ва в инициаторе не превышает 1:1.

При некотором увеличении времени откачки с одновременным повышением температуры удается достичь практически полного удаления ТГФ. Таким образом, по прочности связывания с ТГФ барий значительно уступает литию (при откачке соединений лития даже в течение 10 час. количество остаточного ТГФ соответствует мольному отношению ТГФ:Li=2:1 [5]), но находится в одном ряду с калием и цезием.

В табл. 2 приведены данные по влиянию ТГФ на микроструктуру полимеров бутадиена, полученных в бензоле под действием соединений бария и для сравнения лития. Первые три строки соответствуют инициаторам, описанным в табл. 1; последующие опыты проводили путем добавления дозированных количеств ТГФ к инициатору с остаточным содержа-