

органических перекисей в качестве инициатора полимеризации остаток инициатора связан с основной цепью через эфирный кислород $\text{ROCH}_2\text{CF}_2 \dots$. Наличие указанных концевых групп в исследуемых образцах ПВДФ подтверждено методом ИК-спектроскопии.

Более интенсивное разложение образцов ПВДФ группы А обусловлено, по-видимому, наличием полярных концевых групп $\text{HOCH}_2\text{CF}_2 \dots$, облегчающих начальный акт разложения с выделением фтористого водорода. Интересно, что наличие в концевой группе гидроксила, отделенного от основной цепи эфирным кислородом $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2 \dots$ (образцы группы Б), не вызывает ускорения процесса термического разложения.

Выделение ВДФ, можно полагать, происходит под действием аллильного эффекта, способствующего разрушению соседних связей [2], т. е. процессы дегидрофторирования и деполимеризации являются консективными и заметное выделение ВДФ наступает только при достаточно глубоком дегидрофторировании.

Таким образом, впервые показано, что в зависимости от природы концевой группы резко меняется устойчивость полимера к термическому воздействию. Следовательно, при создании высокотермостойких полимеров следует учитывать не только строение звена основной полимерной цепи, но и природу концевой группы, обусловленную выбором типа инициатора.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
26 XI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Оксентьевич, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., **B10**, 49, 1968.
2. J. M. Cox, J. Appl. Polymer, Sci., 8, 2935, 1964.
3. K. Lienhard, D. Ulmschneider, Пат. ФРГ 1939852, 1971.
4. H. C. Stevens, Пат. США 3640985, 1969.
5. Пат. Франции 1590301, 1968.
6. Ю. А. Паншин, С. Г. Малкевич, Л. С. Дунаевская, Фторопласти, «Химия», 1978, стр. 82.
7. K. L. Berry, J. H. Peterson, J. Amer. Chem. Soc., 738, 5195, 1951.

УДК 541.64:547.245

ОСОБЕННОСТИ ИНИЦИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛОВЫХ ЭФИРОВ ПЕРОКСИСИЛАНАМИ

Нестратова Л. Н., Копылова Н. А., Тарабарина А. П.,
Семчиков Ю. Д., Масленников В. П., Александров Ю. А.

Поиск новых эффективных инициирующих систем остается одним из актуальных направлений полимерной химии. В последнее время достигнуты значительные успехи в области синтеза элементоорганических перекисей подгруппы кремния. Для использования в качестве инициаторов перспективными являются пероксисиланы строения $(\text{CH}_3)_{4-x}\text{Si}[\text{OOC}(\text{CH}_3)_3]_x$, где $x=1-3$, содержащие различные по термоустойчивости перекисные группы [1, 2]. Однако возможность практического применения пероксисиланов для инициирования радикальной полимеризации ограничена вследствие их относительно высокой термической стабильности.

В настоящей работе рассмотрены некоторые особенности радикальной полимеризации метил- (ММА) и бутилметакрилата (БМА) в массе, инициируемой пероксисиланами различного строения, а также приведены данные, иллюстрирующие возможность активации распада последних добавками сокатализаторов.

Кинетические закономерности полимеризации ММА и БМА изучали дилатометрическим методом в интервале температур 60–120°. Рассчитанные по этим данным кинетические параметры реакции инициирования приведены в табл. 1. Сопоставляя значения E_a инициирования полимеризации и E_a распада пероксисиланов в анизоле, следует отметить существенное понижение первой величины, что связано, вероятно, с образованием донорно-акцепторного комплекса перекиси с мономером, в котором роль акцептора выполняет атом кремния [3, 4].

Скорость полимеризации ММА в начальной стадии постоянна и прямо пропорциональна концентрации инициатора в степени 0,5. В отличие от

Таблица 1

Значения E_a^* инициирования и порядка реакции по инициатору n при 100°

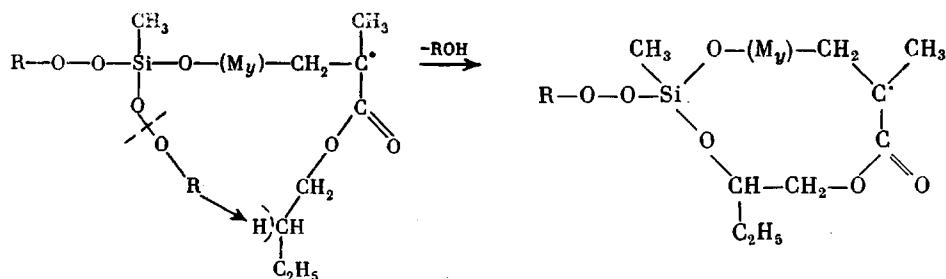
Перекись (значение x)	Мономер **	E_a , кДж/моль	n
1	Анизол	158,8	—
	ММА	141,6	0,5
	БМА	107,2	0,6
2	Анизол	149,2	—
	ММА	108,1	0,5
	БМА	98,8	0,6
3	Анизол	133,2	—
	ММА	103,9	0,5
	БМА	98,0	0,3

* E_a инициирования оценивали из уравнения для энергии активации суммарного процесса радикальной полимеризации.

** Значения E_a распада перекисей в анизоле взяты из работы [1].

ММА порядок реакции полимеризации БМА по инициатору отличен от 0,5 (табл. 1).

Особенности кинетики полимеризации БМА можно объяснить, исходя из относительной реакционной способности силилокси- и трет-бутоксиродикалов RO^\bullet . В литературе отмечена высокая активность первых в реакциях присоединения к олефинам, последние же легко вступают в реакции отрыва водорода [5, 6]. По-видимому, радикалы RO^\bullet , образующиеся при распаде второй перекисной группы, вступают в реакцию с одной из соседних групп, отрывая β -водород



Образующийся радикал вступает в реакцию с силилоксиродиком или радикалом роста, что формально аналогично отрыву цепи на первичных радикалах и приводит к понижению порядка реакции по инициатору. Отмеченное в некоторых случаях увеличение порядка до 0,6 можно объяснить существованием, наряду с квадратичной гибелью активных центров, отрыва по мономолекулярному механизму.

Нами обнаружено, что полимеризация метакриловых эфиров, ини-

цируемая пероксисиланами, активируется введением $ZnCl_2$ и $SnCl_4$, что выражается в резком увеличении скорости процесса и понижении энергии активации (табл. 2, рис. 1). Следует обратить внимание на то, что в рассматриваемом случае к существенному увеличению скорости полимеризации приводят катализитические добавки кислот Льюиса (0,003 моля на моль мономера), тогда как в работах [7, 8], где в качестве инициаторов использовали перекись бензоила и азодинитрил изомасляной кислоты, заметное возрастание скорости полимеризации наблюдается лишь при десятикратном увеличении содержания добавок. В присутствии комплексообразова-

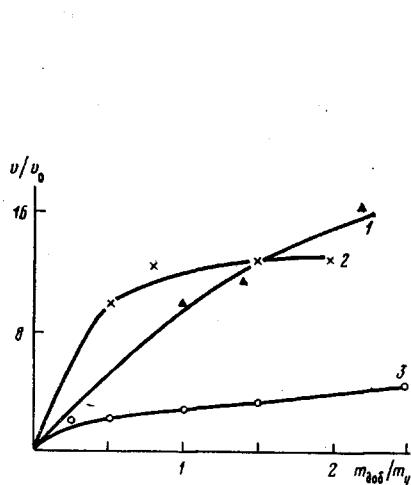


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость относительной скорости полимеризации БМА при 60° от концентрации кислот Льюиса (концентрация инициатора 0,02 моль/л):

1 — моноперекись + $SnCl_4$, 2 — диперекись + $SnCl_4$, 3 — моноперекись + $ZnCl_2$; $m_{\text{доб}}$, m_y — количество молей кислот Льюиса и перекисей

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации БМА, инициируемой монопероксисиланом при 80°. Концентрации инициатора и добавки по 0,02 моль/л; 1 — без добавки, 2 — $ZnCl_2$, 3 — $SnCl_4$

телей характер кинетических кривых сохраняется, молекулярная масса образующихся полимеров значительно понижается (табл. 3). Полимеризация легко протекает до глубоких степеней превращения (рис. 2), что

Таблица 2

Значения E_a полимеризации БМА в присутствии
кислот Льюиса
(Концентрации добавки и перекиси по
0,02 моль/л)

Добавка	Значение E_a (кдж/моль) для перекисей		
	$x=1$	$x=2$	$x=3$
Нет	74,6	67,0	69,9
$ZnCl_2$	51,1	30,6	39,8
$SnCl_4$	53,6	39,8	36,5

свидетельствует об относительно равномерном расходе перекисей в присутствии кислот Льюиса.

На основании вышеизложенных данных мы полагаем, что кислоты Льюиса оказывают влияние на стадию инициирования полимеризации метакриловых эфиров посредством образования комплексов с пероксисиланами.

Таблица 3

Некоторые характеристики полимеризации метакриловых эфиров
инициируемой пероксисиланами
(Концентрации добавки и перекиси по 0,02 моль/л, 60°)

Система	Значения скоростей полимеризации (%/мин) и $[\eta]$ (д.л./г) для перекисей											
	$x=1$				$x=2$				$x=3$			
	v^*	$v_{\text{вт}}^{**}$	$[\eta]$	$[\eta]_{\text{вт}}$	v	$v_{\text{вт}}$	$[\eta]$	$[\eta]_{\text{вт}}$	v	$v_{\text{вт}}$	$[\eta]$	$[\eta]_{\text{вт}}$
MMA	0,007	0	1,8	1,7	0,01	—	4,7	5,5	0,02	—	3,8	5,7
MMA + ZnCl ₂	0,220	0	1,3	1,3	0,18	0,07	0,9	1,5	0,13	0,04	0,5	2,9
MMA + SnCl ₄	0,330	0	0,5	0,6	1,60	0,04	—	1,7	0,40	0,06	—	2,1
BMA	0,030	0	2,7	2,5	0,02	0,01	2,6	3,6	0,03	0,01	1,5	2,8
BMA + ZnCl ₂	0,080	0	—	—	0,09	0,02	0,9	1,9	0,13	0,01	0,8	2,2
BMA + SnCl ₄	0,300	0	0,6	0,6	0,25	0,03	0,7	2,5	0,33	0,02	1,0	2,5

* Значения скоростей на стационарном участке кинетической кривой (%/мин).

** Вторичную полимеризацию проводили при 80°, используя 5%-ный раствор полимера в мономере.

Характерной особенностью полимеров, полученных с использованием ди- и трипероксисиланов и очищенных многократным переосаждением, является наличие в цепи активных перекисных групп. Об этом можно судить по вторичной полимеризации, инициируемой активным полимером, а также по увеличению его молекулярной массы (табл. 3). Существенно, что активность полимеров сохраняется при использовании в качестве сокатализаторов ZnCl₂ и SnCl₄. Как следует из табл. 3, полимеры, полученные в присутствии моноперекиси, не способны инициировать вторичную полимеризацию мономеров. Установление факта активности полимеров имеет важное теоретическое и практическое значение, поскольку это указывает на принципиальную возможность получения блок-сополимеров в условиях радикальной полимеризации.

Мономеры очищали по обычным методикам. Непосредственно перед использованием их перегоняли над гидридом кальция в атмосфере сухого аргона. Чистота мономеров, определяемая хроматографически, была не ниже 99,9%. Пероксисиланы синтезировали по методикам, приведенным в работе [9], чистота продуктов не ниже 98,5%. Кислоты Льюиса марки ч. очищали перегонкой в вакууме, все последующие операции с ними проводили в атмосфере сухого аргона. Полимеризацию до глубоких степеней превращения изучали термометрически. Характеристическую вязкость полимеров определяли с помощью вискозиметра Уббелоде в бензole при 25°.

Научно-исследовательский институт химии при Горьковском государственном университете

Поступила в редакцию
26 XI 1979

ЛИТЕРАТУРА

- Н. П. Случевская, В. А. Яблоков, Н. В. Яблокова, Ю. А. Александров, Ж. общей химии, 46, 1540, 1976.
- Н. П. Случевская, В. А. Яблоков, Н. В. Яблокова, Ю. А. Александров, Ж. общей химии, 48, 1136, 1978.
- Ю. А. Александров, В. В. Горбатов, В. Г. Цветков, Н. В. Яблокова, Докл. АН СССР, 234, 826, 1977.
- Ю. А. Александров, В. Г. Цветков, В. В. Горбатов, Н. В. Яблокова, Ж. общей химии, 48, 1134, 1978.
- В. В. Горбатов, Н. В. Яблокова, Ю. А. Александров, Ж. общей химии, 48, 2061, 1978.
- M. V. Encina, M. Rivera, E. A. Lissi, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 16, 1709, 1978.
- В. П. Зубов, М. Б. Лачинов, В. Б. Голубев, В. Ф. Куликова, Л. С. Полак, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, J. Polymer Sci., C 23, 147, 1968.
- P. B. Kueper, B. A. Firsow, Ю. С. Зайцев, Докл. АН УССР, B12, 1100, 1976.
- Y.-L. Fan, R. G. Shaw, J. Organ. Chem., 38, 2410, 1973.