

4. W. Miller, E. du Pont, J. Polymer Sci., 15, 2335, 1971.
 5. A. C. Буняков, В. М. Аверьянова, Высокомолек. соед., A13, 819, 1971.
 6. С. Н. Журков, Труды I и II Конференций по высокомолекулярным соединениям, Изд-во АН СССР, 1945, стр. 66.
 7. A. A. Tagger, Физикохимия полимеров, «Химия», 1978, стр. 478.
 8. C. Vasele, F. Sandru, Makromolek. Chem., 110, 20, 1967.
 9. Yu. W. Selenev, Plaste und Kautschuk, 20, 253, 1973.
 10. E. Freeman, B. Carrole, J. Phys. Chem., 62, 394, 1958.
 11. C. DePuy, R. Kihg, Chem. Rev., 60, 431, 1960.
-

УДК 541.64:547(39+245)

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ИНИЦИИРОВАННАЯ ТРЕТ-БУТИЛПЕРОКСИАЛКИЛЕНОКСИАЛКИЛСИЛАНАМИ

*Фомин В. А., Радбиль Т. И., Этлис В. С.,
Штаркман Б. И.*

При изучении перекисных инициаторов радикальной полимеризации заслуживает внимания исследование взаимосвязи между строением, термической стабильностью перекиси и свойствами получаемого полимера. В этом отношении интересны перекисные соединения, содержащие в молекуле более одной перекисной группы [1, 2].

В настоящей работе поставлена задача изучить инициирующую способность новых кремнийсодержащих перекисей в зависимости от количества —O—O-фрагментов в молекуле инициатора, а также оценить влияние структуры перекиси на процесс протекания полимеризации и молекулярную массу получаемого ПММА.

Исследуемые кремнийсодержащие перекиси получали взаимодействием β -гидроксиэтилен(пропилен)терт-бутилперекиси с соответствующими хлоралкилсиланами в органическом растворителе в присутствии основания. Данные элементного анализа и молекулярные массы соответствуют синтезированным перекисям. Трет-бутилпероксиэтиленокситриметилсилан $(\text{CH}_3)_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ (I) n_{D}^{20} 1,4100. Найдено, %: C 52,38; H 10,65; Si 13,50; O_{акт} 7,74; M = 204. Вычислено, %: C 52,42; H 10,68; Si 13,59; O_{акт} 7,76; M = 206. Трет-бутилпероксиэтиленокситриметилсилан $(\text{CH}_3)_3\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ (II) n_{D}^{20} 1,4080. Найдено, %: C 54,45; H 10,90; Si 12,61; O_{акт} 7,26; M = 216. Вычислено, %: C 54,55; H 10,91; Si 12,73; O_{акт} 7,28; M = 220. Три-(терт-бутилпероксиэтиленокси)метилсилан $[(\text{CH}_3)_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O}]_3\text{SiCH}_3$ (III) n_{D}^{20} 1,4278. Найдено, %: C 51,18; H 9,36; Si 6,21; O_{акт} 10,67; M = 448. Вычислено, %: C 51,58; H 9,50; Si 6,33; O_{акт} 10,86; M = 442. Три-(терт-бутилпероксиэтиленокси)метилсилан $[(\text{CH}_3)_3\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_3\text{SiCH}_3$ (IV) n_{D}^{20} 1,4239. Найдено, %: C 54,16; H 9,61; Si 5,80; O_{акт} 9,78; M = 491. Вычислено, %: C 54,54; H 9,92; Si 5,78; O_{акт} 9,92; M = 484. Термическое разложение перекисей I–IV изучали ампульным методом в атмосфере аргона.

Кинетику полимеризации MMA до глубоких конверсий изучали термометрическим методом [3]. Величина среднеквадратичной ошибки при определении конверсии MMA составляла 0,5%. Чистота MMA 99,9%. Для удаления кислорода реакционные смеси продували аргоном в течение 15 мин. Молекулярную массу полимера определяли по методике работы [4]. Расчет кинетических параметров полимеризации MMA, инициированной перекисями I–IV, проводили с использованием основного уравнения кинетики радикальной полимеризации. Константы скорости инициирования k_i рассчитывали по формуле

$$k_i = \frac{v_n^2 k_0}{[I][M]^2 k_p^2}$$

где v_n – начальная скорость полимеризации MMA, моль/л·с, определяемая при 2–3% конверсии; k_p и k_0 – константы элементарных реакций роста и обрыва цепи соответственно; $[I]$ – концентрация инициатора, моль/л; $[M]$ – концентрация MMA (принята равной 9,3 моль/л). Величину отношения $k_p/k_0^{1/2}$ определяли из температурной зависимости [5] $k_p/k_0^{1/2} = 85 \cdot e^{-4500/RT}$.

Кинетические параметры полимеризации MMA, инициированной кремнийсодержащими перекисями

Обозна- чение перекиси	T°	$v_n \cdot 10^4$, моль/л·с	$k_n \cdot 10^6$, с ⁻¹	E_n , ккал/моль	E_π , ккал/моль	$M \cdot 10^{-3}$	$k_{\text{эфф}} \cdot 10^6$, с ⁻¹	$E_{\text{разл.}}$, ккал/моль
I	120	9,3	2,0	32,3	19,3	854	—	29,6
	130	18,3	5,7		645	7,9		
	140	30,9	13,0		230	19,5		
	150	58,3	39,8		205	52,4		
	160	108,7	102,1		165	—		
II	120	10,7	2,3	33,0	20,5	878	—	29,3
	130	20,7	6,1		670	12,0		
	140	34,9	18,0		252	25,0		
	150	63,8	41,7		210	57,5		
	160	117,3	107,6		170	—		
III	120	9,3	4,9	32,0	21,2	1050	—	31,2
	130	18,4	8,9		776	9,6		
	140	33,2	32,2		357	21,3		
	150	62,6	77,0		296	60,5		
	160	109,9	232,6		249	—		
IV	120	10,6	10,4	33,4	22,0	1097	—	31,8
	130	19,6	24,0		810	13,8		
	140	37,2	63,2		362	28,4		
	150	65,4	123,7		284	84,3		
	160	121,8	295,0		240	—		

В настоящей работе инициаторами специально выбраны перекиси I-II, содержащие по одному кислород-кислородному фрагменту, и соединения III-IV с тремя перекисными группами. На основе кинетических кривых полимеризации MMA, полученных при 120–160°, были рассчитаны некоторые характеристики процесса полимеризации MMA, инициированной кремнийсодержащими перекисями I-IV.

Результаты, приведенные в таблице, получены при использовании 0,03 моль $O_{\text{акт}}$ /л независимо от количества перекисных фрагментов в молекуле инициатора.

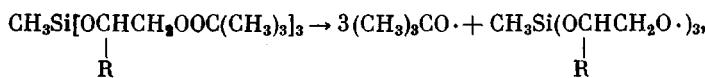
Выбор одинаковой исходной концентрации перекисей I-IV по активному кислороду обусловлен следующими наблюдениями. Предварительные опыты по исследованию полимеризации MMA с инициаторами I, III показали, что v_n в присутствии одинаковой концентрации инициаторов по $O_{\text{акт}}$ дает практически равные скорости полимеризации.

С другой стороны, кинетика термолиза соединений I, III и II, IV в бензole проходит по закону реакции первого порядка до больших глубин превращения (75–90%) независимо от количества перекисных связей в молекуле. Константы распада моно- и полиперекисей различаются незначительно, что позволяет допустить независимый распад перекисных связей в полиперекисях. Исходя из этого, можно ожидать образования примерно равного количества свободных радикалов при распаде 0,03 моль $O_{\text{акт}}$ /л инициаторов I-IV и в определенной мере оценить вклад полифункциональности соединений III, IV в процесс полимеризации по сравнению с монофункциональными перекисями I, II.

Из приведенных данных по начальным скоростям полимеризации MMA следует, что инициаторы II, IV являются более активными (~15%), чем I, III. Для выяснения причины некоторого увеличения скорости полимеризации MMA в присутствии перекисей II, IV определяли значения эффективных констант скоростей разложения $k_{\text{эфф}}$ соединений I-IV в бензole при исходной концентрации перекисей 0,03 моль $O_{\text{акт}}$ /л. Полученные результаты (таблица) указывают, что в данном случае перекиси II, IV, содержащие трет-бутилпероксиленовые фрагменты, в 1,5 раза быст-

рее распадаются по сравнению с инициаторами I, III, содержащими *трет*-бутилпероксиэтильные остатки. В то же время наблюдается и симбатное увеличение в 1,2 раза скоростей термолиза трифункциональных перекисей по отношению к монофункциональным. Последнее, вероятно, обусловлено наличием индуцированного разложения наряду с мономолекулярным гомолитическим распадом перекисей в бензоле; в MMA пары I, III и II, IV дают практически одинаковые скорости полимеризации, что объясняется подавлением побочных процессов термолиза мономером. Следовательно, наблюдающаяся разница в начальных скоростях полимеризации MMA в присутствии соединений II, IV по сравнению с перекисями I, III обусловлена, по всей вероятности, только структурой перекисного радикала и практически не зависит от количества перекисных фрагментов в инициаторах I—IV.

Повышенные значения k_i в присутствии инициаторов III, IV по сравнению с I, II следует объяснить их различной функциональностью с учетом равной исходной концентрации активного кислорода в перекисях I—IV и различной весовой доли во всех опытах. Способность трифункциональных перекисей III—IV образовывать при гомолизе частицы, содержащие в своем составе как один, так и три свободных радикала по схеме



где $\text{R}=\text{H}$ или CH_3 , позволяет получать ПММА с молекулярными массами на 20% больше, чем в присутствии монофункциональных инициаторов I—II, при одинаковых температурах и скоростях полимеризации. Применение инициаторов III—IV для синтеза полимеров с повышенной молекулярной массой без уменьшения скорости полимеризации имеет важное практическое значение.

Поступила в редакцию
8 V 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Иванчев, Высокомолек. соед., A20, 1923, 1978.
2. Н. С. Цвегков, Докторская диссертация, Львовский гос. ун-т, 1972.
3. Е. П. Комраков, Л. А. Герштейн, Н. А. Михалев, Т. И. Радбиль, И. Н. Разинская, Б. П. Штаркман, Е. А. Куриловская, Высокомолек. соед., B19, 549, 1977.
4. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, А. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, «Химия», 1964.
5. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.

УДК 541.64:546.311:547.538.141

ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ИНИЦИИРОВАННУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ СТИРОЛА

Безуглый В. Д., Шкодина Л. В., Шаповалов В. А.

Полимеризация стирола, инициируемая электрохимически генерируемыми анион-радикалами антрахинона, исследована ранее с применением в качестве фонового электролита перхлората тетраэтиламмония (Et_4NClO_4) [1]. Нами было показано, что ответственным за инициирование полимеризации стирола в этом случае следует принять механизм формирования комплекса анион-радикал антрахинона (AX^-) — стирол по схеме $\text{AX}^- + \text{M} \rightarrow (\text{AX...M})^-$ с дальнейшим ростом цепи на нем, как на активном центре, по анионному механизму [2].