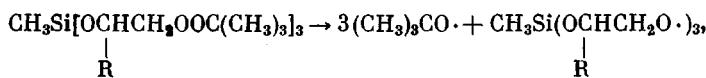


рее распадаются по сравнению с инициаторами I, III, содержащими *трет*-бутилпероксиэтильные остатки. В то же время наблюдается и симбатное увеличение в 1,2 раза скоростей термолиза трифункциональных перекисей по отношению к монофункциональным. Последнее, вероятно, обусловлено наличием индуцированного 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  $\text{CH}_3$ , 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 ( $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ ) [1]. Нами было показано, что ответственным за инициирование полимеризации стирола в этом случае следует принять механизм формирования комплекса анион-радикал антрахинона ( $\text{AX}^-$ ) — 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].

Известно, что кроме строения мономера и инициатора определенное влияние на кинетику полимеризационных процессов оказывает природа противоиона [3]. В условиях анионной полимеризации, инициируемой электрохимически, такими частицами могут являться катионы фонового электролита. Указанному вопросу, однако, уделено еще недостаточное внимание, а систематических исследований влияния катионов фонового электролита на косвенную электрохимически инициированную полимеризацию в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью, в частности в ДМФ, не имеется вообще.

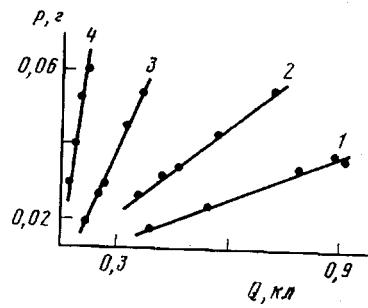
Цель данной работы – изучение влияния катионов щелочных металлов на электрохимически инициируемую продуктами катодного восстановления 9,10-антрахинона полимеризацию стирола в сравнении с поведением указанной системы мономер – инициатор в присутствии тетраэтиламмониевого катиона.

ДМФ очищен общепринятым методом [4]. Стирол отмывали от ингибитора 10%-ным раствором KOH, сушили над прокаленным хлоридом кальция в течение 1 суток и затем подвергали вакуумной разгонке в токе аргона, отбирая среднюю фракцию. Фоновыми электролитами служили перхлораты щелочных металлов ( $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{KClO}_4$ ) и тетраэтиламмония, высушенные до постоянного веса в вакуум-экскаторе над  $\text{CaO}$ . Описание электролизера приводилось ранее [1]. Выбор режима электролиза осуществляли по предварительно снятому поляризационным кривым. Электролиз проводили при такой величине напряжения ( $U$ , в), подаваемого на электроды электрохимической ячейки, которая соответствовала примерно середине площадки предельного тока первой стадии восстановления антрахинона до анион-радикала. Значение  $U$  для всех использованных электролитов в смеси ДМФ+стирол (объемное соотношение 1:1) составило 1,4 в. Длительность электролиза изменялась от 1 до 5–6 час. Осаждение полученного полимера (ПС) из ДМФ-растворов проводили метанолом, подкисленным соляной кислотой. Образцы ПС высушивали при 70–75° в сушильном шкафу и хранили в вакуум-экскаторе над  $\text{CaO}$ .

На рисунке представлена зависимость выхода полимера в граммах от пропущенного количества электричества в кулонах в случае всех исследованных нами фоновых электролитов.

Соблюдение одинаковых условий проведения полимеризационного процесса в присутствии различных катионов позволило оценить влияние природы противоиона на кинетику реакции между инициатором и мономером.

Как видно из рисунка, выход полимера существенно зависит от катиона фонового электролита и заметно снижается с уменьшением его радиуса в ряду  $(\text{Et}_4\text{N})^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ . На первой стадии полимеризации стирола (реакция инициирования) влияние катионов может существенно сказываться на природе и количестве свободных активных центров, способных участвовать в реакциях инициирования полимеризации. Это связано, в частности, с возможностью участия анион-радикалов антрахинона в реакциях ассоциации с катионами фона. Факт существования ионных ассоциатов анион-радикалов антрахинона с катионами щелочных металлов был доказан Пиовером и Дэвисом на основании полярографических исследований на примере  $\text{Li}^+$  [5]. Ими же была сделана попытка расчета константы ассоциации. Учитывая склонность катионов щелочных металлов к ассоциации с нуклеофильными частицами, следует отметить, что существование ионных ассоциатов, подобных образуемым катионом  $\text{Li}^+$ , возможно и для  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , тогда как  $(\text{Et}_4\text{N})^+$  не склонен к такому взаимодействию [6].



Зависимость выхода ПС в граммах от пропущенного количества электричества в кулонах для противоионов  $\text{Li}^+$  (1),  $\text{Na}^+$  (2),  $\text{K}^+$  (3),  $(\text{Et}_4\text{N})^+$  (4)

**Выход по току  $q$  для полистирола, полученного в случае противоионов  
 $K^+, Na^+, Li^+, (Et_4N)^+$**

Фоновый электролит	$Q, \text{ к.н.}$	$q, \%$	Фоновый электролит	$Q, \text{ к.н.}$	$q, \%$
LiClO <sub>4</sub>	0,390	6,6	KClO <sub>4</sub>	0,215	12,0
	0,546	6,4		0,250	14,4
	0,784	6,4		0,264	15,4
	0,885	6,3		0,325	18,8
	0,910	6,0		0,361	20,3
NaClO <sub>4</sub>	0,355	9,9	Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	0,170	21,0
	0,426	9,8		0,191	24,9
	0,465	9,7		0,198	31,1
	0,570	10,1		0,219	32,9
	0,725	10,0		—	—

Таким образом, если в случае противоиона  $(Et_4N)^+$  активным центром при электрохимическом инициировании является свободный анион-радикал антрахинона [1], то и в случае с противоионами  $Li^+, Na^+, K^+$  таковыми, вероятно, наряду с  $AX^-$  могут быть и ионные пары типа  $(AX^- \dots Li^+)$ ,  $(AX^- \dots Na^+)$ ,  $(AX^- \dots K^+)$ , а у  $Li^+$  возможны и ассоциаты типа  $(AX_2^- \dots Li^+)$ . Реакционная способность последних в полимеризационных процессах, по-видимому, существенно ниже реакционной способности анион-радикалов антрахинона.

Если предполагаемая ассоциация действительно имеет место, то она, очевидно, должна сказываться на выходе полимера. Как видно из таблицы, выход полистирола по току наибольший в случае противоиона  $(Et_4N)^+$  и понижается с уменьшением радиуса противоиона при переходе от  $K^+$  к  $Na^+$  и  $Li^+$ . Выход полистирола изменяется соответственно изменению реакционной способности активных центров за счет образования ионных пар, что и приводит к частичной дезактивации реакционных центров — анион-радикалов.

Влияние катиона фонового электролита может сказываться и на стадии роста полимерной цепи за счет образования ассоциата с растущим анион-радикалом. Как показывают экспериментальные данные, уменьшение скорости роста полимерной цепи происходит закономерно в ряду  $(Et_4N)^+, K^+, Na^+, Li^+$ .

Определение молекулярных масс  $\bar{M}_v$  для полученных образцов полистирола вискозиметрическим методом в толуоле при 25° дало следующие значения:  $(6,5 \pm 0,65) \cdot 10^4$ ,  $(7,3 \pm 0,73) \cdot 10^4$ ,  $(7,1 \pm 0,71) \cdot 10^4$ ,  $(8,1 \pm 0,81) \cdot 10^4$  в случае присутствия противоионов  $Li^+, Na^+, K^+, (Et_4N)^+$  соответственно. Учитывая, что точность определения  $\bar{M}_v$  составляет  $\sim 10\%$  [7], можно сказать, что величина молекулярной массы от катиона фонового электролита зависит мало. Очевидно, участие катионов фона в реакциях обрыва цепи невелико.

Таким образом, полученные нами экспериментальные данные по электрохимически инициированной полимеризации стирола в диметилформамиде в присутствии антрахинона и перхлоратов щелочных металлов, взятых в качестве токопроводящих солей, показывают, что катион фонового электролита оказывает существенное влияние на полимеризационный процесс с участием стирола. Это влияние, по-видимому, обусловлено склонностью катионов щелочных металлов к образованию ионных ассоциатов с анион-радикалами антрахинона и растущим анион-радикалом полимера.

Полученные результаты также доказывают анионный механизм полимеризационного процесса, протекающего с участием стирола и инициируемого анион-радикалами антрахинона.

Харьковский государственный  
 фармацевтический институт  
 Украинский заочный политехнический  
 институт

Поступила в редакцию  
 11 V 1979

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Безуглый, В. А. Шаповалов, И. П. Ковалев, Высокомолек. соед., A18, 900, 1976.
2. В. Д. Безуглый, В. А. Шаповалов, Высокомолек. соед., B20, 195, 1978.
3. М. Шварц, Анионная полимеризация, «Мир», 1971, стр. 403.
4. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, О. Тунс, Органические растворители, под ред. Я. М. Варшавского, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 518.
5. M. F. Peover, J. D. Davies, J. Electroanalyt. Chem., 6, 46, 1963.
6. С. Г. Майрановский, В сб. Электросинтез и биоэлектрохимия, «Наука», 1975, стр. 289.
7. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, «Химия», 1964, стр. 24.

УДК 541.64:532.135

## О НЕЛИНЕЙНЫХ ЭФФЕКТАХ ПРИ ТЕЧЕНИИ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Покровский В. Н., Кручинин Н. П.*

Описание нелинейных особенностей течения полимерных систем невозможно без учета структуры полимерных материалов хотя бы в самом общем виде. И прежде всего необходимо учитывать то, что материал состоит из длинных макромолекул, способных к большим деформациям. Действительно, еще в 1948 г. Каргин и Соголова [1] показали, что увеличение коэффициента вязкости с растяжением связано с деформированием полимерных молекул при растяжении образца.

Недавно на основе одномолекулярного приближения была сформулирована теория молекулярного поля, которая привела к наблюдаемому распределению времен релаксации [2]. Для монодисперсной системы времена релаксации медленных процессов фактически совпадают, и потому при описании нелинейных эффектов можно рассматривать один медленный релаксационный процесс. В этом случае динамика процесса эквивалентна динамике двухцентровой гантели и релаксирующему величиной является тензор  $\xi_{ij} = \langle s_i s_j \rangle / \langle s^2 \rangle_0$ , который определяет меру растяжения макромолекулярных клубков. Здесь  $s_i$  — расстояние между центрами трения гантели.

Для формулировки уравнений движения полимерной системы обычные уравнения непрерывности и движения должны быть дополнены определением тензора напряжений  $\sigma_{ij}$ . Определяющие соотношения могут быть получены стандартным образом [3] и имеют вид

$$\sigma_{ij} = -p\delta_{ij} + 3\frac{\eta}{\tau} \left( \xi_{ij} - \frac{1}{3}\delta_{ij} \right) \quad (1)$$

$$\frac{d\xi_{ij}}{dt} = -\frac{1}{\tau} \left( \xi_{ij} - \frac{1}{3}\delta_{ij} \right) + v_{ii}\xi_{ij} + v_{ji}\xi_{ii}, \quad (2)$$

где  $v_{ij} = \partial v_i / \partial x_j$  — тензор градиентов скорости,  $p$  — давление. Входящие в уравнения (1) и (2) коэффициент вязкости  $\eta$  и время релаксации  $\tau$  пропорциональны коэффициенту трения шарика гантели и (через эту величину) зависят от инвариантов тензора  $\xi_{ij}$ , причем

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0} = f(\xi_{ij}), \quad (3)$$

где  $\eta_0$  и  $\tau_0$  — значение соответствующих величин при нулевых напряжениях.