

3. Адрова Н. А., Артюхов А. И., Борисова Т. И., Дубнова А. М., Никонорова Н. А., Шевелев В. А. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 6, с. 449.
4. Горяйнов Г. И., Михайлова Н. В., Кольцов А. И., Коржавин Л. Н. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 7, с. 488.
5. Koltsou A. I., Baklagina Y. G., Ginzburg B. M., Korzhavin L. N., Koton M. M., Mikhailova N. V., Nikitin V. N., Sidorovich A. V. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1973, 42, p. 867.
6. Баклагина Ю. Г., Горяйнов Г. И., Ефанова Н. В., Кольцов А. И., Коржавин Л. Н., Михайлова Н. В., Никитин В. Н., Прокопчук Н. Р. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 6, с. 1298.
7. Горяйнов Г. И., Кольцов А. И., Коржавин Л. Н., Прокопчук Н. Р., Баклагина Ю. Г. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 9, с. 689.
8. Горяйнов Г. И., Евсеев А. К., Жукова Т. И., Кольцов А. И., Коржавин Л. Н., Панов Ю. Н., Флоринский Ф. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 9, с. 677.
9. Прокопчук Н. Р. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л., ИВС АН СССР, 1977. 159 с.
10. Пименов Г. Г., Маклаков А. И. Высокомолек. соед. Б, 1970, т. 12, № 7, с. 545.
11. Andrew E. R. J. Chem. Phys., 1950, v. 18, № 5, p. 607.
12. Слоним И. Я., Урман Я. Г., Ермолов А. Д. Ж. структ. химии, 1965, т. 6, № 4, с. 531.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
3.VIII.1981

УДК 541.64:547.1'128

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И БЛОК-СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, ИНИЦИИРУЕМАЯ МАКРОПЕРОКСИСИЛАНАМИ

**Нистратова Л. Н., Копылова Н. А., Семчиков Ю. Д.,
Яблокова Н. В., Александров Ю. А.**

Ранее было показано [1–3], что полимеризация виниловых мономеров с использованием перокксисиланов общей формулы $\text{Me}_{4-x}\text{Si}(\text{OOCMe}_3)_x$ ($x=2–4$) приводит к образованию макромолекул, способных к дальнейшему инициированию. Установленный факт открывает возможность синтеза в условиях радикальной полимеризации блок-сополимеров различных мономеров.

Возможность синтеза блок- и привитых сополимеров с использованием многофункциональных органических перекисей показана ранее Иванчевым с сотр. [4–6]. В серии работ этих авторов детально изучено влияние строения перекиси на соотношение гомо- и блок-сополимеров, охарактеризованы состав и композиционная однородность последних. Нам представлялось, что использование многофункциональных элементоорганических перекисей для синтеза блок-сополимеров открывает определенные перспективы дальнейшего развития метода. В частности, можно было ожидать, что один из способов снижения выхода гомополимера может быть связан с хорошо известным фактом образования радикалов разной реакционной способности при распаде перокксисиланов [7].

В настоящей работе приводятся данные, иллюстрирующие инициирующую способность макромолекулярных инициаторов, полученных на многофункциональных перокксисиланах, а также данные, характеризующие особенности предлагаемого метода получения блок-сополимеров.

В табл. 1 представлены некоторые свойства макроинициаторов, полученных при полимеризации бутилметакрилата (БМА) и стирола до 20 %-ного превращения. Макроинициаторы 1–4 были использованы для инициирования вторичной полимеризации.

В табл. 2 и 3 приведены значения скоростей превращения при полимеризации БМА в присутствии разных количеств макроинициатора при

Таблица 1

Некоторые характеристики макроинициаторов, полученных при полимеризации БМА и стирола в присутствии пероксисиланов

Макроинициатор, №	Инициатор	Концентрация перекиси с·10 ⁻³ , моль/м ³	T, К	[η], дл/г	Количество перекисных групп на 1 макромолекулу
1	Me ₂ Si(OOCMe ₃) ₂	0,04	353	3,90	2,0
2	Me ₂ Si(OOCMe ₃) ₂ +SnCl ₄ (1 : 1)	0,04	333	0,59	3,5
3	MeSi(OOCMe ₃) ₃	0,04	353	4,82	3,0
4	MeSi(OOCMe ₃) ₃ +SnCl ₄ (1 : 1)	0,04	333	1,16	9,0
5 *	Me ₂ Si(OOCMe ₃) ₂	0,01	333	0,73	—
6 *	MeSi(OOCMe ₃) ₃	0,04	333	1,96	—

* Термическая полимеризация стирола проходит на глубину менее 0,1%.

Таблица 2

Скорости превращения при вторичной полимеризации БМА
(Концентрация активного ПБМА в БМА 10 вес. %)

Макроинициатор *, №	Скорость превращения (%/мин) при температуре, К					
	353	363	373	383	393	403
1	—	—	0,04	0,21	0,36	—
2	0,07	0,14	0,18	0,35	—	—
3	—	—	0,11	0,12	0,38	0,64
4	0,02	0,05	0,13	0,15	—	—
Без инициатора	0,01	0,02	0,03	0,035	0,06	0,08

* Условия получения приведены в табл. 1.

Таблица 3

Скорости превращения при вторичной полимеризации БМА при 373 К
в зависимости от концентрации инициатора

Макроинициатор, №	Скорость превращения (%/мин) при концентрации инициатора, вес. %				
	2	5	7,5	10	15
1	0,04	0,07	—	0,08	0,09
2	0,11	0,12	—	0,18	0,27
3	0,04	0,05	0,06	0,11	—
4	0,04	0,06	0,08	0,13	—

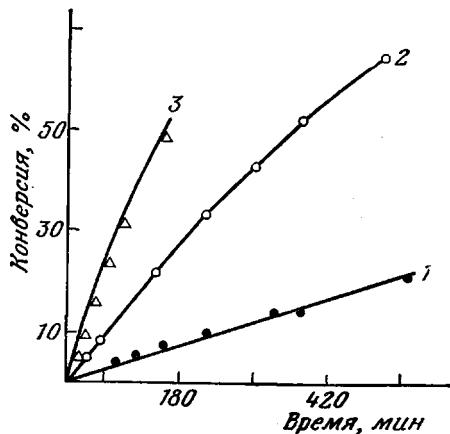
Таблица 4

Значения E_a вторичной полимеризации БМА
и порядка n реакции по макроинициатору
(373 К)

Макроинициатор, №	E _a , кДж/моль	n
1	139	0,50
2	64	0,53
3	86	0,75
4	95	1,30

различных температурах. В табл. 4 — значения суммарной энергии активации и порядка по инициатору. Сопоставление этих данных с результатами предыдущей работы [1] показывает, что значение E_a полимеризации, инициируемой макромолекулярными пероксисиланами, заметно выше

по сравнению с их низкомолекулярными аналогами. Увеличение порядка реакции по макроинициатору, полученному из трипероксисилана, вероятно, связано с уменьшением подвижности разветвленных макрорадикалов и с захватом их мертвым полимером. На рисунке приведены кинетические кривые глубокой полимеризации, инициируемой макроинициатором, полученным на дипероксисилане. Из рисунка следует, что полимеризация



Вторичная полимеризация БМА при 383 К: 1 – термическая полимеризация; 2, 3 – полимеризация БМА на ПБМА (10 вес.-%), полученном на $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OOCMe})_2$ и на $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OOCMe})_2 + \text{SnCl}_4$ (1 : 1) соответственно

характеризуется отсутствием гель-эффекта (вероятно, вследствие высокой температуры реакции) и что макроинициатор, полученный в присутствии SnCl_4 , обладает большей активностью (это можно объяснить увеличением количества перекисных групп, приходящихся на одну макромолекулу в этих условиях (табл. 1)).

При синтезе блок-сополимеров в качестве макроинициаторов использовались образцы полистирола (ПС) (табл. 1, инициаторы 5, 6) в виде 10%-ных растворов в БМА. Процесс проводили в вакуумированных ампулах при 363 К в течение 15 ч,

Таблица 5
Некоторые характеристики фракций, полученных при выделении
блок-сополимеров ПС – ПБМА

Фракция, №	Растворимость	Выход, %	$[\eta]$, дЛ/г	БМА *, мол.-%	Характерные полосы поглощения в ИК-спектре, см ⁻¹
М а к р о и н и ц и а т о р 5					
1	Растворимая в изопропиловом спирте при комнатной температуре	1,8	–	100	1740
2	Растворимая в горячем изопропиловом спирте	4,5	4,2	70,36	700, 1600, 1740
3	Растворимая в циклогексане при комнатной температуре	93,0	3,0	63,89	Усиление интенсивности полос 700 и 1600
4	Растворимая в горячем циклогексане		2,9	48,57	700, 1600
М а к р о и н и ц и а т о р 6					
1	Растворимая в изопропиловом спирте при комнатной температуре	2,1	–	100	1740
2	Растворимая в горячем изопропиловом спирте	20,5	4,5	94	700, 1600, 1740
3, 4	Растворимая в циклогексане	77,4	2,3	40,23	Усиление интенсивности полос 700, 1600

* Элементный анализ.

конверсия БМА составила 15%. Выделенный полимерный продукт фракционировали, параллельно аналогичным операциям подвергали контрольную смесь гомополимеров ПБМА и ПС. Пленки полимеров помещали в аппарат Сокслета и проводили последовательную экстракцию образцов в течение 5 сут (сначала изопропиловым спиртом, затем циклогексаном). Оказалось, что изопропиловый спирт, являющийся растворителем ПБМА, извлекает последний в значительных количествах лишь из механической смеси гомополимеров. Этот факт указывает на практическое отсутствие гомополимера полимеризуемого мономера, что, как отмечалось выше, вероятно, связано с малой активностью трет-бутиксидрикалов, образующихся при распаде перекисных групп, в реакциях присоединения к двойной связи мономера [7, 8].

Фракции 2–4 (табл. 5) являются блок-сополимерами различного состава с возможной примесью ПС. Содержание последнего, очевидно, определяется соотношением инициируемой и термической полимеризации при синтезе активного ПС. Как следует из табл. 1, при получении макроинициаторов 5, 6 термическая полимеризация практически отсутствует, следовательно, все макромолекулы стирола, полученные в этих условиях, содержат перекисные группы. Таким образом, используя многофункциональные пероксираны, можно получить блок-сополимеры в условиях радикальной полимеризации без заметных количеств гомополимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нистратова Л. Н., Копылова Н. А., Тарабарина А. П., Семчиков Ю. Д., Масленников В. П., Александров Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 12, с. 906.
2. Свешникова Т. Г., Случевская Н. П., Семчиков Ю. Д., Смирнова Л. А., Яблокова Н. В., Александров Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 11, с. 857.
3. Свешникова Т. Г., Голубкина Г. Н., Смирнова Л. А., Яблокова Н. В., Случевская Н. П. В кн.: Физ.-хим. основы синтеза и переработки полимеров. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1980, с. 32.
4. Иванова Н. Г., Иванчев С. С., Домчарева Н. М. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 12, с. 2788.
5. Иванов В. А., Кучанов С. П., Иванчев С. С. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 8, с. 1684.
6. Иванчев С. С. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 1923.
7. Горбатов В. В., Яблокова Н. В., Александров Ю. А. Ж. общ. химии, 1978, т. 48, № 9, с. 2061.
8. Encina M. V., Rivera M., Lissi E. A. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1978, v. 16, № 7, p. 1709.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
2.IX.1981

УДК 541.64:532.77

СВЯЗЬ МЕЖДУ ВЫСОКОЭЛАСТИЧНОСТЬЮ И АНОМАЛИЕЙ ВЯЗКОСТИ ПРИ ТЕЧЕНИИ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ

Трилисский Е. Е., Малкин А. Я.

В ряде работ [1–3] указывалось на существование корреляции между аномалией вязкости (неньютоновским поведением), наблюдаемой при установившемся сдвиговом течении растворов и расплавов полимеров, и накапливаемыми обратимыми (высокоэластическими) деформациями. Особенно наглядно это было продемонстрировано для смесей монодисперсных полимеров [4], когда было показано, что расширение ММР одновременно приводит к возникновению как резко выраженного неньютоновского поведения полимера, так и разнообразного проявления его эластичности при