

5. Хелевин Р. Н., Колесников А. А., Коровкин В. В., Ситников В. Н., Штейнберг Я. А. Кожевенно-обувная пром-сть, 1976, № 1, с. 48.
6. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978, с. 356.
7. Лыткина Н. И., Вансяцкая Л. Н., Мизеровский Л. Н. Каучук и резина, 1980, № 10, с. 22.
8. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973, с. 198.

Ивановский научно-исследовательский
институт пленочных материалов
и искусственной кожи
технического назначения

Поступила в редакцию
12.X.1984

УДК 541.64:547 (244+245+322)

ИНИЦИИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ *трет*-БУТИЛ- ПЕРОКСИТРИМЕТИЛКРЕМНИЯ И НЕКОТОРЫХ БОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА

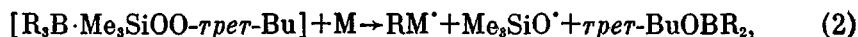
Додонов В. А., Семенычева Л. Л., Сазонова Е. В.,
Иванова Ю. А.

В качестве высокоэффективных инициаторов полимеризации виниловых мономеров предложены системы, состоящие из три-*n*-бутилбора (I) и ряда устойчивых элементоорганических пероксидов [1]. Характерной особенностью этих систем является необычная для пероксидных инициаторов специфическая избирательность к мономеру. На примере полимеризации винилхлорида было установлено, что природа пероксидного компонента также оказывает влияние на скорость процесса, конверсию мономера, свойства полученного полимера.

Установлено, что на стадии генерирования свободных радикалов предварительно образуется комплекс боралкил — пероксид, реагирующий с мономером по схеме [2]



где R = *n*-Пр, *n*-Bu, *изо*-Bu, *n*-Am.



где M — виниловый мономер.

Алкооксирадикалы вступают в реакцию SR₂ замещения [2, 3].

Как видно из приведенной схемы, существенную роль в стадии инициирования играют борорганическое соединение (БОС) и пероксид. Однако в литературе отсутствуют данные о влиянии строения БОС на активность инициирования.

В данном сообщении приведены результаты полимеризации винилхлорида на системе *трет*-бутилперокситриметилкремний (II) — боралкил, а также некоторых кислородсодержащих производных бора в композиции с II.

Индивидуальные соединения, используемые в работе, синтезировали по известным методикам: II — по методике работы [4]; I и три-*изо*-бутилбор (III) — по методике работы [5]; три-*n*-пропилбор (IV) — по методике работы [6]; три-*n*-амилбор (V) — по методике работы [7]; *n*-бутоксиди-*n*-бутилбор (VI), ди-*n*-бутокси-*n*-бутилбор (VII), триметоксибор (VIII) — по методике работы [8]; дибутилборный ангидрид (IX) — по методике работы [9]; триэтилсилоксиди-*n*-бутилбор (X) — по методике работы [10]. Винилхлорид очищали и дозировали по методике работы [11]. Исследование кинетических закономерностей полимеризации винилхлорида проводили весовым, а также дилатометрическим [11] методами. Характеристическую вязкость ПВХ определяли вискозиметрически [12].

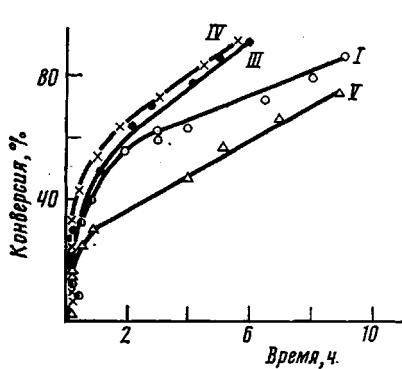


Рис. 1. Полимеризация винилхлорида на системе боралкил – II при 20°. Здесь и на рис. 2 мольное соотношение компонентов 4 : 1

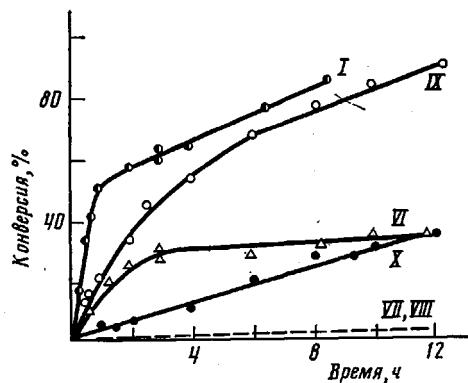


Рис. 2. Полимеризация винилхлорида на системе БОС – II при 20°

Для изучения влияния строения алкильного радикала БОС нами были выбраны боралкилы: I, II–V. Мольное соотношение компонентов инициатора составляло БОС: II=4 : 1, [БОС]= $8 \cdot 10^{-3}$ моль/моль винилхлорида. Полный вид кинетических кривых полимеризации винилхлорида, инициированной системами II – боралкил при 20°, приведен на рис. 1. Полученные данные свидетельствуют о том, что алкильные заместители влияют на начальную скорость и особенно на время достижения предельных конверсий мономера. Таким образом, с увеличением размера органического радикала скорость полимеризации уменьшается. В зависимости от сокаталитической активности к II исследованные боралкилы можно расположить в ряд: IV>III>I>V.

Координирующая способность БОС и его инициирующая активность при введении алгоксигруппы в молекулу триалкилбора, как следует из уравнения (1), должна измениться. Кроме этого, интерес к кислородсодержащим органическим соединениям бора вызван тем, что некоторые из них легко получаются при окислении боралкила. Для исследования были выбраны соединения VI–X.

На рис. 2 представлена зависимость конверсии винилхлорида от времени при полимеризации на системах II – БОС. Как следует из приведенных данных, кислородсодержащие производные I значительно менее активны, чем боралкил. Так, в присутствии VI в системе с II конверсия мономера не превышает 30% за 10–12 ч, в то время как под действием I в композиции с тем же пероксидом полимеризация протекает до предельных конверсий за 6–8 ч; процесс полимеризации для VII, VIII в сочетании с II не идет совсем. В присутствии системы II–X наблюдается очень низкая скорость превращения мономера и за 10–12 ч конверсия составляет 30%. IX в композиции с II проявляет наибольшую сокаталитическую активность из изученных кислородсодержащих БОС и позволяет провести полимеризацию винилхлорида до глубоких превращений за 10–12 ч.

Аналогичное поведение кислородсодержащих БОС в системе с кислородсодержащими соединениями БОС – II и характеристическая вязкость ПВХ, полученного на этих системах

БОС	E_a , кДж/моль	$[\eta]$, мл/г	БОС	E_a , кДж/моль	$[\eta]$, мл/г
IV	23,1	0,8	VI	31,4	1,4
I	30,7	0,8	IX	42,4	1,5
III	52,7	1,0	X	24,8	1,3
V	34,4	0,9			

родом при полимеризации винилацетата рассмотрено в работе [13]. В данном случае при полимеризации винилхлорида сокаталитическая активность БОС к II изменяется следующим образом: IX>VI>X>VII=>VIII.

Для более полной характеристики исследованных БОС нами было изучено влияние температуры на начальную скорость полимеризации винилхлорида в присутствии системы II – БОС в диапазоне температур 0–30°. Рассчитанные по тангенсу угла наклона зависимости начальной скорости от обратной температуры значения суммарной энергии активации приведены в таблице. В таблице представлены также значения характеристической вязкости ПВХ, полученного на исследованных системах. Как видно из таблицы, значения характеристической вязкости несколько выше для кислородсодержащих БОС и мало различаются для рассмотренных боралкилов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Разуваев Г. А., Додонов В. А., Иванова Ю. А. Докл. АН СССР, 1980, т. 250, № 1, с. 119.
2. Разуваев Г. А., Додонов В. А., Гришин Д. Ф., Черкасов В. К. Докл. АН СССР, 1980, т. 253, № 1, с. 113.
3. Додонов В. А., Морозов О. С., Гришин Д. Ф., Лютин Е. Г., Вышинский Н. Н. Докл. АН СССР, 1980, т. 255, с. 1123.
4. Hahn N., Metzinger L. Makromolek. Chem., 1956, v. 21, p. 113.
5. Brown H. C., Pearsall H. J. Amer. Chem. Soc., 1945, v. 67, p. 1765.
6. Джерард В. Химия органических соединений бора. М.: Химия, 1966, с. 112.
7. Несмеянов А. Н., Соколик Р. А. Методы элементоорганической химии (бор, алюминий, галлий, индий, таллий). М.: Наука, 1964, с. 110.
8. Несмеянов А. Н., Соколик Р. А. Методы элементоорганической химии (бор, алюминий, галлий, индий, таллий). М.: Наука, 1964, с. 112.
9. Gerrard B. W., Lappert M., Shaferman R. J. Chem. Soc., 1957, v. 1, № 9, p. 3828.
10. Чистова Е. В., Алласов В. Н., Галиуллина Р. Ф., Масленников В. П., Додонов В. А., Александров Ю. А. Ж. общ. химии, 1981, т. 51, с. 1078.
11. Ткаченко Г. В., Хомиковский П. М., Медведев С. С. Ж. физ. химии, 1951, т. 25, вып. 7, с. 823.
12. Шатенштейн А. И., Вырский Ю. П., Правикова Н. А., Алиханов П. П., Жданова К. И., Изюмников А. Л. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров. М.: Химия, 1964, с. 11.
13. Furukawa J., Tsuruta T. Makromolek. Chem., 1959, v. 31, p. 122.

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

Поступила в редакцию
13.X.1981

УДК 541.64:547.538.141

АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА НА ГЛУБОКИХ СТЕПЕНИЯХ ПРЕВРАЩЕНИЯ МОНОМЕРА.

ВЛИЯНИЕ КОНСТАНТЫ РАСПАДА ИНИЦИATORA

*Будтов В. П., Подосенова Н. Г., Зотиков Э. Г.,
Бовкуненко О. П.*

Известно, что на глубоких степенях превращения мономера в результате изменения физического состояния полимеризационной системы уменьшается константа скорости реакции обрыва [1], а из-за изменения соотношения концентраций реагирующих компонент изменяется весь различных реакций, определяющих кинетику процесса и ММР продукта в полной кинетической схеме [2, 3]. Поэтому существенным моментом при моделировании процессов и направленном регулировании режимов полимеризации