

Снижение  $T_{\text{max}}$  можно предположительно объяснить изменением конформационной подвижности окисленных структур в данной модельной резине при степенях деформации  $>150\%$  при одновременном уменьшении роста перенапряжений в них.

Основаниями для такого предположения послужили: 1) представление о взаимосвязи окисленных структур и гетерогенных морфологических образований в резинах [10]; 2) экспериментальные результаты о концентрации перенапряжений в гетерообразованиях при деформировании полимеров [11] и о разрушении микроблоков в аморфных каучуках только при деформациях  $>100\%$  [10]; 3) результаты работы [12], показывающие, что изменение конформационной подвижности в аморфных каучуках приводит к изменению энтропии и внутренней энергии системы.

Подтверждение справедливости высказанного предположения требует проведения специальных исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тобольский А. Свойства и структура полимеров. М.: Химия, 1964.
2. Баргенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.
3. Кузьминский А. С., Лежнев Н. Н., Зуев Ю. С. Окисление каучуков и резин. М.: Госхимиздат, 1957.
4. Большакова С. И., Кузьминский А. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 2, с. 145.
5. Донцов А. А. Процессы структурирования эластомеров. М.: Химия, 1978, с. 104.
6. Соколовский А. А., Ухова Е. М., Бандурин В. А., Кузьминский А. С. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 2, с. 143.
7. Хотимский М. Н., Соколовский А. А. Механика резины, конструирование и испытание.—Киев, 1978. (Препринт/Ин-т механики АН УССР).
8. Соколовский А. А., Борисова Н. Н., Ангерт Л. Г. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 5, с. 1107.
9. Соколовский А. А., Ухова Е. М., Бандурин В. А., Киршенштейн Н. И. Каучук и резина, 1976, № 6, с. 36.
10. Огрель А. М., Кирюхин Н. К., Каблов В. Ф. В кн.: Тез. докл. на научн.-техн. Всес. конф. по методам расчета изделий из высокоэластичных материалов. Рига: Рижский политехн. ин-т, 1980, с. 70.
11. Пахомов Г. М., Шерматов М., Корсуков В. Е., Куксенко В. С. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 132.
12. Годовский Ю. К. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 10, с. 2359.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
14.VII.1982

УДК 541.64:547.538.141

#### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА НА ЛАБИЛЬНЫХ МЕТАЛЛОКИСНЫХ ПРОДУКТАХ ОКИСЛЕНИЯ *бис - (ЭТИЛБЕНЗОЛ)МОЛИБДЕНА*

*Александров Ю. А., Фомин В. М., Бордзиловский В. Я.*

Ранее было показано [1], что в отсутствие кислорода *бис*-(арен)мolibден катализирует полимеризацию стирола в массе при температурах выше 90°. Полимерный продукт, полученный в этих условиях, имеет  $M \sim (2,5 - 3,0) \cdot 10^5$  и может содержать до 3 вес. % молибдена.

В данной работе исследовалось влияние молекулярного кислорода на полимеризацию стирола в присутствии другого молибденорганического соединения (МОС) — *бис*-(этилбензол)молибдена.

В системе *бис*-(этилбензол)молибден — стирол в присутствии молекулярного кислорода полимеризация мономера легко протекает уже при комнатной температуре (рис. 1, кривая 2). При исходной концентрации  $\text{MOS} \geq 5 \cdot 10^{-2}$  моль/л процесс завершается за несколько минут с практически 100%-ной конверсией мономера и сопровождается саморазогреванием реакционной смеси. Образующийся полимер представляет собой

вязкую прозрачную жидкость с  $M \sim 5000-7000$ . Неизотермичность процесса устраняется при переходе от системы МОС — стирол к системе МОС — стирол — углеводород; в качестве последнего использовался толуол. Все последующие количественные результаты исследования относятся к системе МОС — стирол — толуол при мольном отношении мономер : толуол  $\leq 1$ .

В системе бис-(этилбензол)молибден — стирол — толуол в присутствии молекулярного кислорода при комнатной температуре последовательно

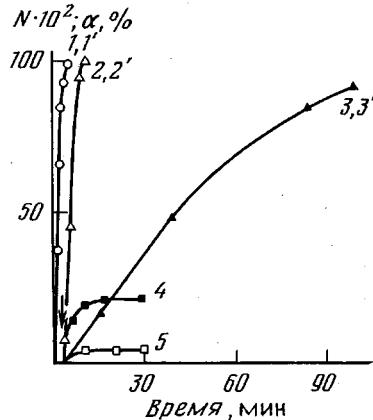


Рис. 1

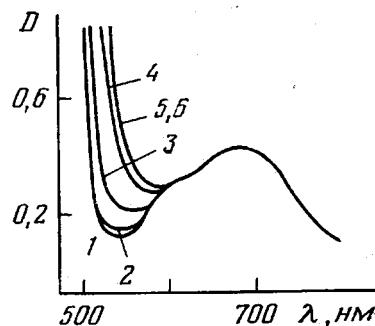


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые окисления МОС в стироле в присутствии ионола (1) и без него (1'), полимеризации стирола в тех же условиях (2, 2') и в смеси стирол — толуол при мольном соотношении 0,5 и  $N=1$  (3, 3'); 4, 5 — полимеризация стирола в условиях 2' и 3' после введения дополнительных порций МОС той же исходной концентрации, что и в начале реакции (здесь и на рис. 3 момент введения МОС показан стрелкой). Концентрация МОС и ингибитора  $6 \cdot 10^{-2}$  и  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л соответственно,  $T=20^\circ$

Рис. 2. Спектры поглощения МОС в гептане (1), в смеси гептан — стирол (2-5) при соотношениях стирол : МОС = 2 (2), 44 (3), 100 (4), 200 (5) и в стироле (6)

происходит автоокисление МОС и полимеризация мономера. При понижении температуры реакции  $<-25^\circ$  скорость полимеризации стирола существенно уменьшается, и наблюдается лишь автоокисление МОС.

Полимеризация стирола эффективно инициируется при достижении значительной глубины окисления МОС (рис. 1, кривые 1, 2). При этом скорость полимеризации зависит от концентрации продуктов окисления МОС, и неокисленного МОС. Так, если после окисления МОС в стироле ( $20^\circ$ ,  $c_{\text{MOS}}=6 \cdot 10^{-2}$  моль/л) до  $N \approx 0,9$  ввести в эту реакционную смесь эквимольное количество неокисленного МОС (т. е. снизить  $N$  по суммарному МОС до значения  $\sim 0,45-0,5$ ) в момент времени, соответствующий развитию полимеризации, то полимеризация не идет (рис. 1, кривые 4, 5).

В другой серии экспериментов проводили окисление МОС в стироле при  $-25^\circ$ . В этом случае, как отмечалось выше, происходит лишь автоокисление МОС. Если при указанных условиях окислить МОС до  $N \approx 1$  и затем довести температуру реакционной смеси до комнатной, то наблюдается быстрая полимеризация стирола со 100%-ной конверсией мономера. В тех же условиях, но с введением в реакционную смесь неокисленного МОС до повышения температуры в мольном отношении 1 : 1 к уже окисленному соединению не происходит полимеризации мономера.

Результаты описанных опытов свидетельствуют о дезактивирующем действии неокисленного МОС на катализитически активные (в отношении полимеризации стирола) продукты окисления его.

<sup>1</sup>  $N$  — количество молей поглощенного кислорода в расчете на 1 моль исходного МОС.

Следует отметить, что состояние *bis*-(этилбензол) молибдена в стироле и в смеси стирол — толуол отличается от состояния этого же МОС в парафиновых углеводородах.

Данные спектральных исследований растворов МОС (рис. 2) позволяют предположить образование слабых комплексов МОС — стирол в условиях, использованных при автоокислении МОС и последующей полимеризации стирола.

Как известно [2], продуктами автоокисления *bis*-(арен) молибдена в парафиновых углеводородах являются ареновые лиганды и окислы молибдена брутто-состава  $\text{MoO}_{3,8}$ . Эти же соединения определены как конечные продукты автоокисления *bis*-(этилбензол) молибдена в системе МОС — стирол — толуол. Следует отметить, что в указанных условиях проведения эксперимента не наблюдается образования каких-либо продуктов окисления стирола или толуола.

Вместе с тем автоокисление *bis*-(этилбензол) молибдена в присутствии стирола приводит к образованию промежуточного соединения, предположительный состав которого  $\text{St}_n\text{Aren}_2\text{Mo}^+\text{A}^-$  (продукт I), где St — стирол и  $\text{A}^-$  — диамагнитный кислородсодержащий анион. Определить состав продукта I не представляется возможным, поскольку он относительно стабилен только в присутствии избытка стирола и при пониженной температуре ( $<-25^\circ$ ). Основанием для предположительного состава продукта I являются следующие данные: наличие сигнала ЭПР продукта I ( $g=1,981 \pm 0,002$ ;  $A=4,3 \pm 0,1$  Гц), идентичного парамагнитному *bis*-(арен) молибденкатиону [3], отсутствие сигнала парамагнитного  $\text{O}_2^-$  (измерения при 78—298 К); состав продуктов разложения соединения I в присутствии кислорода (этилбензол и окислы молибдена общего состава  $\text{MoO}_{3,8}$ ); способность ареновых производных переходных металлов к комплексообразованию с олефинами, что подтверждается, например, на системе *bis*-(этилбензол) молибден — стирол (рис. 2).

Продукт I неустойчив при комнатной температуре как в растворе стирола, так и в смешанном растворителе стирол — толуол (рис. 3, кривая 4). Однако в режиме автоокисления *bis*-(этилбензол) молибдена в системе МОС — стирол — толуол «динамический» выход продукта I существенно выше, чем при окислении этого же МОС в парафиновых углеводородах.

В работе исследовалось влияние на скорость полимеризации стирола как конечных, так и промежуточных продуктов окисления *bis*-(этилбензол) молибдена. Установлено, что ответственным за инициирование полимеризации мономера является продукт I. Это подтверждается близким к нулю каталитическим эффектом неокисленного МОС при полимеризации стирола (при использованных условиях), отсутствием влияния конечных продуктов окисления МОС на указанный процесс, а также симбатной зависимостью скорости полимеризации стирола от концентрации продукта I в системе МОС — стирол — толуол (рис. 3). Отмеченное выше дезактивирующее влияние неокисленного МОС на каталитическую активность продукта I объясняется более высокой скоростью превращения этого продукта в присутствии МОС, нежели в его отсутствие (рис. 3, кривые 4, 4').

Учитывая природу продукта I, можно было предположить катионный механизм полимеризации стирола. Для проверки этого предположения

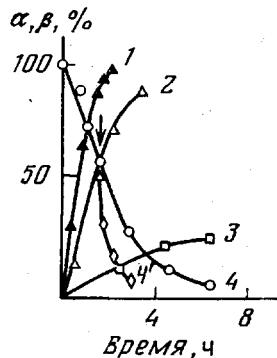


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации стирола в растворе в толуоле (мольное соотношение стирол : толуол = 1), катализируемой продуктом I (1–3), и изменение во времени относительного содержания продукта I в стироле в после окисления МОС до  $N=1$  (4) и после введения дополнительной порции МОС (4'). Концентрация МОС  $6 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $T=20^\circ$

была проведена серия опытов по полимеризации стирола на продукте I в присутствии MMA и ингибиторов свободнорадикальных процессов.

Установлено, что ни MMA, ни ингибиторы (*o*-фенилендиамин, ионол) не влияют на скорость полимеризации стирола на продукте I (рис. 1, кривые 2, 3). При этом полимеризации или сополимеризации MMA не происходит. Это свидетельствует в пользу катионной полимеризации стирола на продукте I.

Каталитическая активность продукта I (в отношении полимеризации стирола) зависит в значительной мере от природы аниона, поскольку использование вместо продукта I *бис*-(этилбензол)молибдениода (соединение устойчиво в условиях проведения эксперимента и отличается от продукта I только природой аниона у *бис*-(арен)молибденкатаиона) не приводит к полимеризации стирола в условиях, сопоставимых по температуре и концентрациям реагентов с условиями полимеризации стирола на продукте I.

Использованный в работе *бис*-(этилбензол)молибден был синтезирован по известной методике [4] и очищен молекулярной дестилляцией до содержания основного вещества не менее 95%. В качестве примесей идентифицированы другие бисареновые комплексы молибдена. Раствор МОС в стироле (предварительно очищенным по методике [5]) готовили в вакууме непосредственно перед опытами. Окисление растворов МОС проводили на вакуумной циркуляционной установке [6]. Анализ остаточного мономера и жидких продуктов окисления МОС осуществляли методом ГЖХ. Продукт полимеризации стирола выделяли многократным переосаждением метанолом из топливного раствора, промывали метанолом и сушили в вакууме при 80° в течение 20 ч. ММ продукта полимеризации определяли вискозиметрически по формуле  $[\eta] = -4,17 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,80}$  (растворитель — бензоль; 25°). Спектры ЭПР раствора окисленного МОС снимали на приборе ЭПА-2М, спектры поглощения растворов МОС — на спектрофотометре СФ-16 с использованием вакуумных кварцевых кювет.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бордзиловский В. Я., Ростовщикова О. Д., Фомин В. М., Александров Ю. А. В кн.: Химия ЭОС. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1980, с. 110.
2. Александров Ю. А., Фомин В. М. В кн.: Химия ЭОС. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1977, № 5, с. 3.
3. Воеводский В. Б., Молин Ю. Н., Чубрикин В. М. Оптика и спектроскопия, 1958, т. 5, № 1—6, с. 90.
4. Hafner W., Fischer E. O. Pat. 295386 (USA).—Printed in Chem. Abstrs, 1961, v. 55, p. 9367.
5. Вайсбергер А., Проскауэр Г., Риддик Дж., Турс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 301.
6. Razuvaev G. A., Alexandron Yu. A., Glushakova V. N., Figurova G. N. J. Organ. Chem., 1968, v. 14, p. 339.
7. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971, с. 381.

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

Поступила в редакцию  
20.VII.1982

УДК 541.64:547 (1'128+538.141)

#### ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РЕАКЦИОННОСПОСОБНОСТИ ВИНИЛЦИКЛОСИЛОКСАНОВ В РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СО СТИРОЛОМ

Жданов А. А., Завин Б. Г., Блохина О. Г.

Данная работа является продолжением ранее проводимых исследований кинетики радикальной сополимеризации 1-метил-1-винил-3,3,5,5-тетрафенилциклогексилоксана со стиролом [1] и посвящена исследованию закономерностей изменения относительной реакционной способности мономеров при изменении температурных условий полимеризации. Продукты