

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кеннеди Дж. Катионная полимеризация олефинов. М.: Мир, 1978, с. 156.
2. Людвиг Е. Б., Гантмахер А. Р., Медведев С. С. Докл. АН СССР, 1964, т. 156, № 5, с. 1163.
3. Тверской В. А., Бырихин В. С., Семенов В. И. Кинетика и катализ, 1976, т. 17, № 1, с. 234.
4. Бырихин В. С., Ежова Е. П., Яковлева Н. М., Коноваленко Н. А., Малашицкий А. С., Праведников А. Н. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, № 5, с. 1079.
5. Богомолова Т. Б., Гантмахер А. Р. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 3, с. 214.
6. Matsumoto T., Nichioka N., Fujita H. J. Polymer Sci. A-2, 1972, v. 10, № 1, p. 23.
7. Sobolev V. M., Prokof'ev I. N., Spiridonova G. N. In: Internat. Symp. on Macromolec. Chemie, Prague, 1965, p. 564.
8. Плеш П. Катионная полимеризация. М.: Мир, 1966, с. 141, 147.
9. Kennedy J. P., Milliman G. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, № 1, p. 287.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
5.XI.1982

УДК 541.64:547 (322+244)

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛХЛОРИДА В ПРИСУТСТВИИ ИЗОМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТРИБУТИЛБОРА И НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ

Додонов В. А., Семенчева Л. Л., Горшкова М. Б.

В работах [1–3] рассматриваются новые инициирующие системы на основе боралкилов (БАЛ) и устойчивых элементоорганических пероксидов (ЭОП), которые эффективно проводят радикальную полимеризацию виниловых мономеров при температуре от –40 до 70°. В отличие от традиционных пероксидных инициаторов механизм инициирования бинарной системой, включающей БАЛ и ЭОП, является сложным и определяется электронными и стерическими факторами реагентов. При исследовании путей образования свободных радикалов показано [3–5], что на первой стадии БАЛ и ЭОП образуют комплекс донорно-акцепторного типа. Последний взаимодействует с мономером, генерируя свободные радикалы, способные инициировать полимеризацию. Установлено, что начальная скорость и глубина конверсии при полимеризации на системе три-*n*-бутилбор(І) – ЭОП зависит как от природы мономера, так и от строения пероксида [1]. Кроме того, показано, что при последовательном замещении алкильных групп на алcoxигруппы в соединении І глубина конверсии при полимеризации винилхлорида (ВХ) в случае моноаллоксипроизводного и *трет*-бутилперокситриметилкремния (ІІ) уменьшается с 90 до 30%, а в присутствии систем, включающих ди- и триаллоксипроизводные, процесс практически не идет [2].

В плане развития ранее проведенных исследований было интересно получить сравнительные данные по полимеризации ВХ в присутствии некоторых ЭОП в сочетании с соединением І и три-*изо*-бутилбором (ІІІ). Последние, как показано [3, 5], заметно отличаются по константам комплексообразования с соединением ІІ. Для соединения І она составляет 1,116, для ІІІ – 0,640.

В работе использовали ВХ, который очищали и дозировали по методике [6]. Индивидуальные соединения синтезировали по известным методикам; І, ІІІ – по методике [7], ІІ – [8], *трет*-бутилперокситриметилгерманий (ІV) – [9], *трет*-бутилперокситриэтилолово (V) – [10], *трет*-бутилперокситетрафенилсульфурм(ІІІ) – [11], *трет*-бутилпероксидиметилбутоксикремний (VII) – [12], *трет*-бутилпероксидиметил-

хлоркремний (VIII) – [8], трет-бутилпероксидиметил(хлорметил)кремний (IX) – [12], трет-бутилпероксидиметилвинилкремний (X) – [13], трет-бутилпероксидиметилфенилкремний (XI) – [12], кумилперокситриметилкремний (XII) – [14]. Пероксиды анализировали хроматографически [3]. Полимеризацию ВХ проводили в сравнимых условиях при мольном соотношении БАЛ : ЭОП = 4 : 1, [БАЛ] = 8 · 10<sup>-3</sup> моль/моль ВХ. Дополнительные порции компонентов инициатора вводили, используя Н-образные ампулы с тefлоновым краном. Конверсию ВХ определяли весовым и дилатометрическим методами [6], характеристическую вязкость – вискозиметрически [15].

В соответствии с поставленной задачей исследовали полимеризацию ВХ в присутствии выбранных БАЛ и пероксидов IV–VI (рис. 1). Как

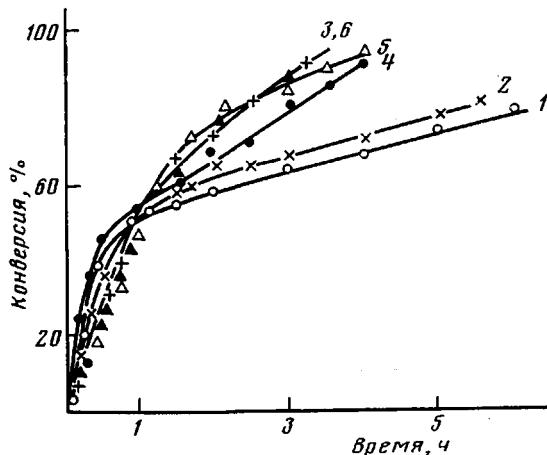


Рис. 1. Полимеризация ВХ на системе БАЛ – ЭОП: I–IV (1), I–V (2), I–VI (3), III–IV (4), III–V (5) и III–VI (6) при 20°

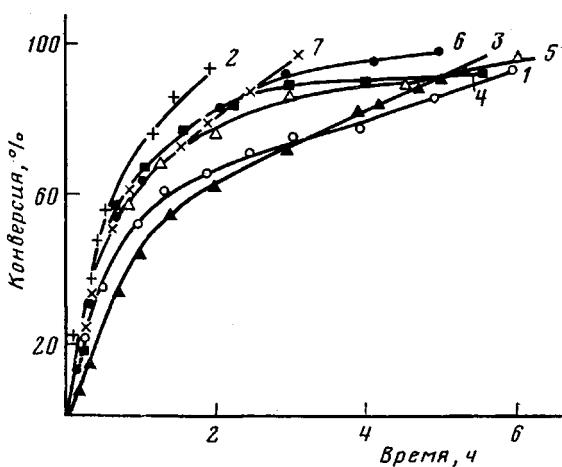


Рис. 2. Полимеризация ВХ на системе III – ЭОП: II (1), VII (2), VIII (3), IX (4), X (5), XI (6) и XII (7) при 20°

видно из рис. 1, начальная скорость полимеризации мало зависит от инициирующей системы. В то же время, начиная с 30–40 %-ной конверсии, скорость полимеризации определяется как присутствием соединений I и III, так и строением ЭОП. Время достижения глубоких превращений ВХ (около 90%) для пероксидов IV и V в присутствии соединения I больше (кривые 1, 2) по сравнению с соединением III (кривые 4, 5). Сурьмаорганический пероксид VI в сочетании с соединениями I и III полимеризует ВХ практически с одинаковой скоростью (кривые 3, 6).

Сокаталитическое действие ЭОП в системе I, III – ЭОП изменяется в ряду VI>V>IV.

Полученные данные и результаты ранее опубликованных работ [1–5] дают возможность заключить, что гетероатом в молекуле ЭОП по сравнению с органическим аналогом приводит к некоторому перераспределению зарядов на атомах кислорода. Реакционные комплексы соединений I и III с ЭОП позволяют полимеризовать ВХ при 20° с высокой скоростью и выходом полимера 80–90%. В случае же системы I – пероксид трет-бутила выход ПВХ составляет ~30% [1, 16].

Вполне естественно допустить, что существенного перераспределения электронной плотности на атомах кислорода можно достичь за счет введения в молекулу кремнийорганического пероксида II электроноакцепторных групп. В связи с этим нами были синтезированы пероксиды VII–XII и использованы как сокомпоненты инициирующей системы в сочетании с соединениями I и III при полимеризации ВХ (рис. 2 и 3). Данные рис. 2 свидетельствуют о том, что пероксиды, содержащие группы фенил-, винил-, трет-бутил-, хлорметил- в композиции с соединением III позволяют провести полимеризацию ВХ с выходом полимера 80–90% за 2–3 ч

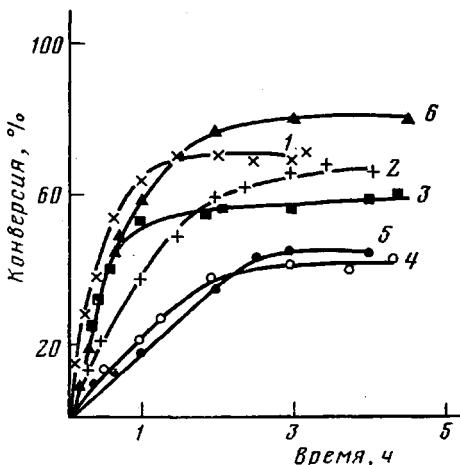


Рис. 3. Полимеризация ВХ на системе I – ЭОП: VII (1), VIII (2), IX (3), XII (4), XI (5) и X (6) при 20°

#### Значения суммарной энергии активации полимеризации ВХ на системах БАЛ – ЭОП и характеристическая вязкость ПВХ, полученного на этих системах

ЭОП	$E_a$ , кДж/моль		[η], мл/г	
	I	III	I	III
IV	34,2	37,9	1,0	1,1
V	29,0	33,2	1,0	1,1
VI	30,2	38,4	1,3	1,1
VII	35,3	37,4	0,7	0,8
VIII	24,8	44,9	1,0	1,3
IX	19,2	33,5	1,1	0,6
X	14,1	24,9	0,7	0,7
XI	15,9	21,3	1,3	0,8
XII	30,6	45,9	2,0	1,2

(кривые 2, 4–7), тогда как на системе III–II глубокая конверсия ВХ достигается лишь за 5–6 ч (кривая 1). В отличие от изобутильного бороганического соединения компонент I в системе с функциональными кремнийорганическими пероксидами инициирует полимеризацию с высокой начальной скоростью и практически полным прекращением процесса при более низких степенях конверсии (рис. 3). Такой ход реакции на системах, включающих соединение I и пероксиды VII–XII, можно объяснить тем, что компонент, взятый в недостатке, в частности ЭОП, полностью расходуется в ходе полимеризации. В связи с этим была проведена серия опытов, в которых пероксиды XI и XII в количестве, равном исходному, вводили в полимеризат через 2 ч после начала процесса.

В этом случае конверсия ВХ составила 87% для пероксида XII и 74% для пероксида XI за 4 ч. Аналогичное введение порций соединения I практически не сказывается на выходе ПВХ.

Исследование влияния температуры на начальную скорость полимеризации в интервале температур от 0 до 30° показало, что для всех ЭОП в присутствии как соединения I так и II суммарная энергия активации  $E_a$  имеет значение 30–50 кДж/моль (таблица), что согласуется с ранее полученными данными [1, 2]. Можно отметить, что  $E_a$ , как правило, ниже для систем, включающих соединение I. ПВХ, полученный в присутствии изученных систем, имеет значения характеристической вязкости 0,6–1,3 мл/г (таблица).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Разуваев Г. А., Додонов В. А., Иванова Ю. А. Докл. АН СССР, 1980, т. 250, № 1, с. 119.
2. Додонов В. А., Семенчева Л. Л., Сазонова Е. В., Иванова Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 4, с. 235.
3. Додонов В. А., Гришин Д. Ф., Черкасов В. К., Разуваев Г. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 451.
4. Разуваев Г. А., Додонов В. А., Гришин Д. Ф., Черкасов В. К. Докл. АН СССР, 1980, т. 253, № 1, с. 113.
5. Додонов В. А., Морозов О. С., Гришин Д. Ф., Люгин Е. Г., Вышинский Н. Н. Докл. АН СССР, 1980, т. 255, № 5, с. 1123.
6. Ткаченко Г. В., Хомиковский П. М., Медведев С. С. Ж. физ. химии, 1951, т. 25, № 7, с. 853.
7. Brown H. C., Pearsall H. J. J. Amer. Chem. Soc., 1945, v. 67, № 7, p. 1765.
8. Hahn N., Metzinger L. Makromolek. Chem., 1956, B. 21, S. 113.
9. Rieche A. Angew. Chemie, 1960, B. 72, № 1, S. 36.
10. Koschekow K. A. J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 1541.
11. Разуваев Г. А., Зиновьева Т. И., Брилкина Т. Г. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1969, № 9, с. 2007.
12. Случевская Н. П., Яблокова Н. В., Яблоков В. А., Александров Ю. А. Ж. общ. химии, 1978, т. 48, № 5, с. 1136.
13. Юрженко Т. И., Литковец А. И. Докл. АН СССР, 1961, т. 136, № 6, с. 1361.
14. Bungel E., Davies A. G. J. Chem. Soc., 1958, p. 1550.
15. Шагенштейн 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.
16. Рябов А. В., Додонов В. А., Иванова Ю. А. Тр. по химии и химической технологии. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1970, вып. 1, с. 283.

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

Поступила в редакцию  
5.XI.1982

УДК 541.64:539.199

#### СПЕЦИФИЧЕСКАЯ ОРИЕНТАЦИЯ И ОСОБЕННОСТИ КОНФОРМАЦИОННОГО СТРОЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

**Жбанков Р. Г., Третинников О. Н., Третинникова Г. К.**

Явление ориентации макромолекул и перераспределения конформеров вблизи межфазной границы установлено в целом ряде работ [1, 2]. Однако механизм конформационных превращений в макромолекулах под влиянием границы раздела фаз до конца не выяснен.