

размерами сегмента (табл. 2). Из полученных результатов следует, что в общем случае сегментальная подвижность полимера в гелях может быть значительно меньше, чем в растворах с той же концентрацией полимера.

На рис. 4 приведены зависимости τ_c от количества спивающего агента (БАА) для двух групп гелей, полученных при содержании мономеров в растворе ~ 10 и ~ 40 вес.%. Начальный участок этих зависимостей, когда τ_c не зависит от густоты сшивания, для гелей I и II больше, чем для гелей III и IV. При одинаковой густоте сшивания ($BAA/AA \approx 1,4$) присутствие химических сшивок значительно уменьшает сегментальную подвижность в геле, полученном из более концентрированного раствора (гель III) и не влияет на τ_c в геле, полученном из разбавленного раствора (гель II). Эти особенности вызваны, по-видимому, тем, что макромолекулы в сильно набухших гелях имеют напряженные конформации, отличающиеся от тех, какие они имели в условиях синтеза.

Таким образом, на сегментальную подвижность полимера в геле влияет не только густота сшивания при образовании сетки, но и условия (концентрация раствора), при которых получен гель.

Авторы благодарят А. Б. Шапиро за предоставление 2,2,6,6-тетраметил-4-окси-4-винилпиперидина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вассерман А. М., Александрова Т. А., Дудич И. В., Тимофеев В. П. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1428.
2. Buchachenko A. L., Wasserman A. M. Pure Appl. Chem., 1982, v. 54, p. 507.
3. Александрова Т. А., Карапутадзе Т. М., Шапиро А. Б., Кирш Ю. Э., Вассерман А. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 11, с. 2373.
4. Александрова Т. А., Вассерман А. М., Гамзазаде А. И., Рогожин С. В., Сименел И. А., Тимофеев В. П. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 3, с. 219.
5. Sundholm F., Wasserman A. M., Barasch'kova I. I., Timofeev V. P., Buchachenko A. L. Europ. Polymer J., 1984, v. 20, № 7, p. 733.
6. Браун Д., Шердрон Г., Керн В. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров. М.: Химия, 1976.
7. Метод спиновых методов. Теория и применение/Пер. с англ. под ред. Розанцева Э. Г. М.: Мир, 1979, с. 512.
8. Дудич И. В., Тимофеев В. П., Волькенштейн М. В., Мишарин А. Ю. Молек. биология, 1977, т. 11, с 685.

Институт химической физики АН СССР
Всесоюзный научно-исследовательский
институт глазных болезней

Поступила в редакцию
7.XII.1984

УДК 541.64 : 547.259

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ТРИАЛКИЛВИСМУТ — ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЙ ПЕРОКСИД ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Додонов В. А., Старостина Т. И., Гришин Д. Ф.,
Зинина Л. М.

Системы на основе металлоорганических соединений (МОС) и элементоорганических пероксидов (ЭОП) — эффективные инициаторы низкотемпературной полимеризации виниловых мономеров. Так, композиция боралкил — ЭОП вызывает полимеризацию акриловых мономеров в широком интервале температур с высокой скоростью и до глубоких конверсий [1, 2]. Образование свободных радикалов, инициирующих процесс, происходит в результате взаимодействия МОС с пероксидом в присутствии мономера [2].

Цель настоящей работы — исследование инициирующей способности систем на основе три-*n*-бутилвисмута (ТБВ) и три-изобутилвисмута

(ТИБВ) и пероксидов: *трет*-бутила, *трет*-бутилперокситриметилкремния (ТБПК), ди-*трет*-бутилперокситриметилкремния (ДТБПК), *трет*-бутилперокситриэтилгермания (ТБПГ) и *трет*-бутилперокситрифенилгермания (ТБПФГ) при полимеризации метилметакрилата (ММА). Немногочисленные литературные данные [3, 4] свидетельствуют о том, что алкильные производные трехвалентного висмута окисляются кислородом с генерированием свободных радикалов. Образование последних может происходить как на стадии окисления [5], так и на стадии взаимодействия образующихся пероксидов с исходным МОС [6].

Используемые в работе ТБВ и ТИБВ получали по методикам [7, 8], ТБПГ и ТБПФГ по [9], ТБПК — по [10], ДТБПК — по [11]. MMA очищали согласно работе [12]. Процесс полимеризации изучали в интервале температур 10–30°; концентрация триалкилвисмута составляла $8 \cdot 10^{-3}$ моль на 1 моль мономера; экспериментально определенные оптимальные отношения триалкилвисмута и пероксида равны 1 : 2, считая на одну пероксигруппу.

Исследования кинетических закономерностей полимеризации MMA проводили термографическим и дилатометрическим методами [13, 14]. Характеристическую вязкость ПММА определяли вискозиметрически [15]. Методика ЭПР-анализа в технике спиновых ловушек изложена в работе [2]. Рабочие концентрации $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Растворители — гексан, бензол, толуол.

Кинетические данные по полимеризации MMA на указанных системах (дилатометрически до ~15%-ной конверсии) представлены на рис. 1. Как видно, существенное влияние на скорость инициирования оказывает строение ЭОП, особенно присутствие гетероатома. Полимеризация MMA в случае пероксида *трет*-бутила начинается лишь при 25°. При переходе к ЭОП скорость процесса резко возрастает (кривые 1 и 2). Замена алкильных радикалов на арильные в ЭОП также влияет на начальную скорость полимеризации (кривые 2 и 4). Большим сокаталитическим эффектом обладает пероксид с арильными группами. Введение двух пероксигрупп в ЭОП увеличивает начальную скорость полимеризации MMA (кривые 3 и 5).

Ранее отмечали [16], что длина и разветвленность алкильного радикала в боралкиле влияет на скорость полимеризации хлористого винила, инициированной системой боралкил — пероксид. Как видно из рис. 1, разветвленность алкильного радикала выбранных висмутоганических соединений также влияет на скорость полимеризации MMA (кривые 4 и 6).

Начальные скорости полимеризации MMA на выбранных системах подчиняются уравнению Аррениуса. Рассчитанные по тангенсу угла наклона зависимости начальной скорости от обратной температуры величины суммарной энергии активации приведены в таблице. Значения характеристической вязкости полимеров, полученных на исследуемых системах, сильно различаются в зависимости от выбранной системы и располагаются в интервале 0,5–2,9 мл/г.

Важной особенностью исследуемых каталитических систем является то, что они позволяют проводить полимеризацию MMA в интервале температур 10–30° с конверсией 94–96% (рис. 2), в то время, как в случае традиционных пероксидных инициаторов, максимальная конверсия мономера составляет, например, для пероксида бензоила всего 20% при 50° [17, 18].

Методом ЭПР с использованием 2-метил-2-нитрозопропана и фенил-*трет*-бутилнитрона как спиновых ловушек установлено, что полимеризация протекает по радикальному механизму. Так, при исследовании реакции триалкилвисмута с пероксидами в спектре ЭПР зафиксировано образование соответствующих алкильных радикалов. Аллокси-радикалы не обнаружены. Отсутствие аддуктов RO-радикалов, а также литературные

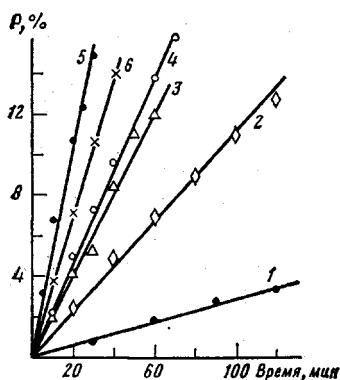


Рис. 1

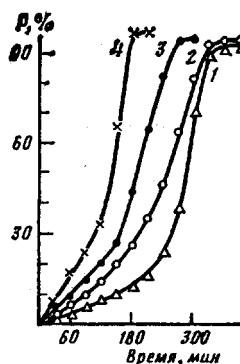


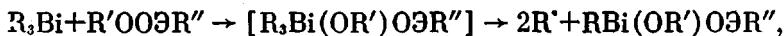
Рис. 2

Рис. 1. Полимеризация ММА при 30° на катализитических системах, содержащих ТИБВ и пероксиды ПТБ (1), ТБПГ (2), ТБПК (3), ТБПФГ (4, 6) (6 – с ТБВ) и ДТБ ПК (5)

Рис. 2. Полные кинетические кривые полимеризации MMA на системах ТИБВ – ТБПГ (1–3) и ТБВ – ТБПГ (4). Температура: 1 – 20, 2 – 25, 3, 4 – 30°

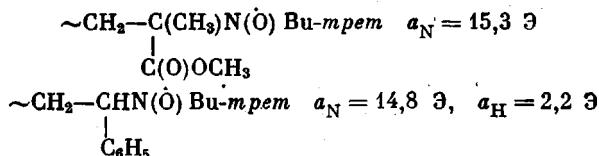
Рис. 3. Спектр ЭПР, наблюдаемый в системе ТБПК – ТБВ – МА. Спин-ловушка – 2-метил-2-нитрозопропан

данные о строении и реакционной способности висмуторганических соединений [9] позволяют представить реакцию пероксида с МОС через стадию образования пятивалентных соединений висмута с последующим гомолитическим распадом



где R=Bu, изо-Bu; R'=трут-Bu; R''=CH₃, C₂H₅, C₆H₅; Э=Si, Ge. Выходящие в объем свободные алкильные радикалы инициируют низкотемпературную полимеризацию. Радикальный путь распада пятивалентных соединений висмута был установлен ранее [19] на примере трифенилди-трут-бутилата висмута и пентафенилвисмута.

Как и следовало ожидать, при исследовании радикальных реакций висмуторганических соединений с пероксидами в присутствии виниловых мономеров (ММА, метилакрилата, стирола) в спектре ЭПР (рис. 3) зафиксировано образование не только алкильных радикалов, но и соответствующих полимерных (олигомерных) аддуктов



Со временем интегральная интенсивность аддуктов растущих макрорадикалов значительно увеличивается.

Значения суммарной энергии активации полимеризации на системе триалкильвисмут – пероксид

Система	E_a , кДж/моль	Система	E_a , кДж/моль
ТИБВ – ПТБ	47,9	ТБВ – ТБПГ	35,2
ТИБВ – ТБПГ	38,4	ТБВ – ТБПФГ	30,7
ТИБВ – ТБПФГ	32,7	ТБВ – ТБПК	38,0
ТИБВ – ТБПК	35,6	ТБВ – ДТБПК	31,8
ТИБВ – ДТБПК	30,2		

ЛИТЕРАТУРА

1. Разуваев Г. А., Додонов В. А., Иванова Ю. А. Докл. АН СССР, 1980, т. 25, № 1, с. 119.
2. Додонов В. А., Гришин Д. Ф., Черкасов В. К., Разуваев Г. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 451.
3. Davies A. G., Hook S. C. W. J. Chem. Soc. C, 1971, № 9, p. 1660.
4. Callengaert G., Soroos H., Hnida H. J. Amer. Chem. Soc., 1942, v. 64, № 2, p. 392.
5. Рeutov O. A., Белецкая И. П., Артамкина Г. А., Кашин А. Н. Реакции металлоорганических соединений как редокс-процессы. М.: Наука, 1981, с. 279.
6. Додонов В. А., Степовик Л. П., Софронова С. М., Гришин Д. Ф. Журн. орган. химии, 1983, т. 53, № 11, с. 2527.
7. Кочешков К. А., Скодинов А. И. Синтетические методы в области металлоорганических соединений сурьмы и висмута. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1947, с. 133.
8. Кочешков К. А., Скодинов А. П., Землянский Н. Н. Методы элементоорганической химии (сурьма, висмут). М.: Наука, 1976, с. 394.
9. Rieche A., Dahlman J. J. Ann., 1964, v. 675, № 1, p. 19.
10. Hahn W., Metzinger L. Makromolek. Chem., 1956, B, 21, № 2, S. 113.
11. Юрженко П. И., Литковец А. К. Докл. АН СССР, 1961, т. 136, № 6, с. 1361.
12. Торопцев А. М., Белгородский К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972, с. 161.
13. Мержанов А. Г., Абрамов В. Г., Абрамова А. Г. Журн. физ. химии, 1967, т. 41, № 2, с. 179.
14. Ткаченко Г. В., Холиковский П. М., Медведев С. С. Журн. физ. химии, 1951, т. 25, № 7, с. 823.
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. 17.
16. Додонов В. А., Семенычева Л. Л., Горшкова М. Б. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 2, с. 101.
17. Ефимов Л. И. Тр. по химии и хим. технологии. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1959, вып. 1, с. 167.
18. Ефимов Л. И., Пузанова И. В., Светанина И. Е., Неводчикова Н. Е., Емельянов Д. Н. Пласт. массы, 1981, № 4, с. 8.
19. Додонов В. А., Гущин А. В., Гришин Д. Ф., Брилкина Т. Г. Журн. общ. химии, 1984, т. 54, № 1, с. 100.

Горьковский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского

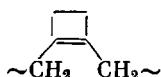
Поступила в редакцию
12.XII.1984

УДК 541.64 : 547(315.2+538.141)

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1,2-ДИМЕТИЛЕНЦИКЛОБУТАНА С БУТАДИЕНОМ И СТИРОЛОМ

*Юрковецкий А. В., Коффман В. Л., Бондаренко Г. Н.,
Табер А. М., Маковецкий К. Л.*

В работах [1-3] было установлено, что 1,2-диметиленциклогексан (ДМЦБ) полимеризуется по радикальному механизму, образуя полимеры с преимущественным (85-90 %, согласно [3]) содержанием 1,4-звеньев:



В литературе отсутствуют сведения о сополимеризации ДМЦБ с другими мономерами, кроме сообщения о получении сополимеров с изобутиленом под влиянием катионных катализаторов [4].

В настоящей работе приводятся результаты изучения сополимеризации ДМЦБ с бутадиеном и стиролом в присутствии свободорадикальных инициаторов.