

**ИНИЦИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ  
ХЛОРИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ III—IV ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ  
СИСТЕМЫ И ГИДРОПЕРОКСИДА *трет*-БУТИЛА**

**Александров Ю. А., Семчиков Ю. Д., Лелеков В. Е.,  
Мазанова Л. М., Макин Г. И., Соколова В. А.**

Ранее было установлено [1, 2], что органические гидропероксиды в сочетании с хлоридами непереходных элементов II—V групп периодической системы являются эффективными инициаторами радикальной полимеризации виниловых мономеров. Полимеризация в присутствии таких систем отличается специфичностью, проявляющейся в способности инициировать процесс полимеризации в широком температурном интервале. Так, если гидропероксид *трет*-бутила (ГПТБ) инициирует радикальную полимеризацию при температурах  $>100^\circ$ , то при введении малых добавок кислот Льюиса появляется возможность полимеризации до глубоких конверсий при комнатной температуре. В данной работе сообщаются общие сведения по кинетическим закономерностям процесса полимеризации некоторых виниловых мономеров на указанных системах.

Установлено, что системы  $MCl_n - ГПТБ$  (где  $M=Al, In, Si, Ge, Sn$ ) обладают эффективной инициирующей способностью, и в их присутствии

**Таблица 1**

**Полимеризация виниловых мономеров в присутствии систем  $MCl_n - ГПТБ$**

Опыт * №	Мономер	$MCl_n$	$MCl_n:ГПТБ$	$T, ^\circ$	Время, ч	Конверсия, %	$M \cdot 10^{-5}$
1	MMA	$AlCl_3$	1:3	15	24	100	
2	MMA	$AlCl_3$	1:3	50	14	100	
3	MMA	$InCl_3$	1:3	50	12	40	
4	MMA	$SiCl_4$	1:3	50	3	100	
5	MMA **	$SiCl_4$	1:3	50	2	100	1,18
6	MMA	$SiCl_4$	1:3	50	4	100	0,94
7	CT	$SiCl_4$	1:4	70	25	100	
8	MMA	$GeCl_4$	1:4	100	8	100	
9	MMA **	$GeCl_4$	1:4	100	8	100	0,88
10	MMA	$GeCl_4$	1:4	80	13	100	0,95
				100	2		
11	MMA **	$GeCl_4$	1:4	80	13	100	
				100	2		
12	MMA	$SnCl_4$	1:3	20	24	100	
				50	12		
13	BX	$SnCl_4$	1:4	20	96	50	

\* В опытах 1—4, 12  $[MCl_n] = 30$  моль/м<sup>3</sup>, а в опытах 5—11, 13  $[MCl_n] = 50$  моль/м<sup>3</sup>.

\*\* Вакуум.

с достаточной скоростью полимеризуются метилметакрилат (ММА), стирол и винилхлорид (табл. 1). Как видно, процесс полимеризации идет при 15—100° как в вакууме, так и в присутствии кислорода воздуха. ММ блочных полимеров изменяется от  $0,88 \cdot 10^5$  до  $1,2 \cdot 10^5$  в зависимости от условий проведения полимеризации и природы инициирующей системы.

Кинетические особенности полимеризации в присутствии системы  $SnCl_4 - ГПТБ$  изучали на примере MMA. Радикальный механизм процесса доказан с помощью ингибитора 4-оксо-2,2'6,6'-тетраметилпиперидин-окси-1 (рис. 1). Были определены скорости инициирования ( $2,5 \cdot 10^{-6}$  моль/

/л·с) и отношение  $K_p/K_o^{1/2}$ , равное 0,062. Значение  $K_p/K_o^{1/2}$  находится в хорошем соответствии с литературными данными [3]. Эффективность инициирования составляет 0,1. Относительно небольшая эффективность инициирования, по-видимому, связана с протеканием, наряду с гомолитическим, гетеролитического распада ГПТБ.

Свободно-радикальный механизм инициирования подтверждают также данные по сополимеризации MMA со стиролом (табл. 2). Составы сополимеров MMA со стиролом достаточно близки к исходным смесям, что характерно для радикальной сополимеризации. Об этом же свидетельствуют близкие значения  $r_1$  и  $r_2$ , полученные при использовании в качестве инициатора  $\text{SnCl}_4$  — ГПТБ и перекисью бензоила.

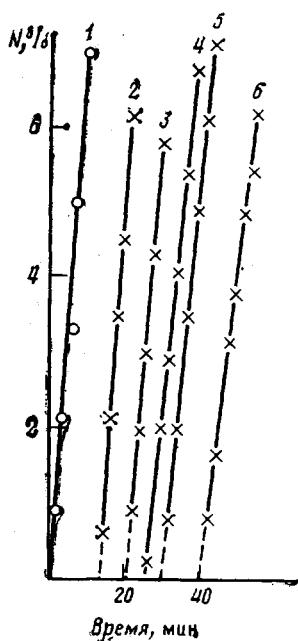


Рис. 1

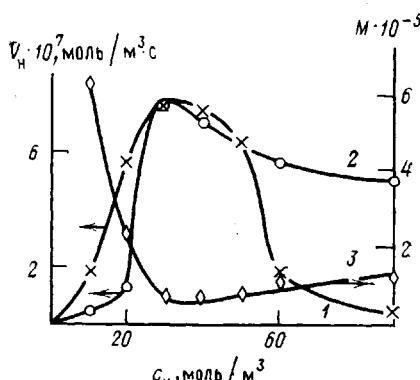


Рис. 2

Рис. 1. Изменение степени конверсии  $N$  во времени в случае ингибиравания 4-оксо-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксилом полимеризации MMA при 50° в вакууме. Концентрация ингибитора 0 (1); 0,0020 (2); 0,0025 (3); 0,0035 (4); 0,0050 (5) и 0,0070 моль/л (6).  $\text{SnCl}_4$  — ГПТБ (0,03–0,09 моль/л)

Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации MMA  $V_n$  и ММ образующегося полимера от концентрации инициатора  $c_{\text{и}}$  при различном соотношении компонентов инициирующей системы. 1, 3 —  $[\text{SnCl}_4] = 30 \text{ моль/м}^3$ ; 2 —  $[\text{ГПТБ}] = 30 \text{ моль/м}^3$ . Температура 40°, вакуум

Определен порядок по инициатору (при постоянном мольном соотношении компонентов, равном 1 : 3), оказавшийся около 0,5, что свидетельствует о квадратичном механизме гибели цепьведущих радикалов.

Общая энергия активации полимеризации MMA в интервале температур 25–50° равна 55,2 кДж/моль.

Скорость превращения MMA в начальной стадии полимеризации зависит от соотношения компонентов инициирующей системы (рис. 2). Видно, что при изменении концентрации  $\text{SnCl}_4$  (при фиксированной концентрации ГПТБ) и, наоборот, при изменении концентрации ГПТБ (при фиксированной концентрации  $\text{SnCl}_4$ ) максимальные скорости полимеризации наблюдаются при эквимольном соотношении компонентов. Это по-

зволяет предположить, что компоненты инициирующей системы образуют комплекс состава 1:1, который является ответственным за инициирование полимеризации.

Термохимическим методом установлено, что хлориды и алкилхлориды олова и гидропероксид *трет*-бутила могут образовывать между собой комплексы донорно-акцепторного типа состава 1:1 и 1:2, причем энталпии присоединения первой и второй молекулы гидропероксида к молекуле хлорида близки между собой. Энталпии смешения  $\text{SnCl}_4$  с растворами

Таблица 2

**Сополимеризация ММА со стиролом, инициированная  
 $\text{SnCl}_4$  — ГПТБ (по 50 моль/м<sup>3</sup>) при 50°**

Состав исходной смеси, %		Конверсия, %	Состав сopolимера, мол. %	
MMA	стирол		MMA	стирол
30	70	4,7	37,0	63,0
50	50	5,4	54,7	45,3
70	30	4,8	66,8	33,2
30 *	70	5,1	32,9	67,1
50 *	50	5,0	53,4	46,6

\* Сополимеры получены на ГПТБ,  $c=100$  моль/м<sup>3</sup>.

Примечание. Значение  $r_1=0,62\pm 0,48$  и 0,46 [4];  $r_2=0,02\pm 0,02$  и 0,50 [4] для  $\text{SnCl}_4$  — ГПТБ и перекиси бензоила соответственно.

ГПТБ в метилизобутирате (насыщенный аналог MMA) при соотношении 1:1 и 1:2 составили —60 и —126 кДж/моль. Дальнейшее увеличение содержания гидропероксида не приводит к существенному возрастанию энталпии смешения.

Помимо существенного снижения температуры полимеризации, применение описанных инициирующих систем в отдельных случаях позволяет влиять на некоторые физико-механические свойства полимеров. Так, для ПММА, полученного на системе  $\text{SnCl}_4$  — ГПТБ, такие свойства, как теплостойкость по Вика (108—118°), светопропускание (92%), тангенс угла диэлектрических потерь (0,015—0,025 при частоте 10<sup>6</sup> Гц), находятся на уровне показателей серийного органического стекла из ПММА; в то время как удельная ударная вязкость (26—31 кДж/м<sup>2</sup>), разрушающее напряжение при растяжении (81—98 МПа) заметно выше аналогичных показателей стандартных образцов (17—19 кДж/м<sup>2</sup> и 66—78 МПа соответственно). У ПВХ, полученного на системе  $\text{SnCl}_4$  — ГПТБ, повышен индекс синдиотактичности: 1,87 против 1,5, полученного с использованием перекиси лаурила.

Таким образом, двухкомпонентные системы на основе хлоридов непереходных элементов и гидропероксида *трет*-бутила являются эффективными инициаторами радикальной полимеризации, позволяющими в определенной мере влиять на физико-механические свойства полимеров.

В работе использованы хлориды Al, In, Si, Ge, Sn, очищенные многократной ректификацией в вакууме, технический гидропероксид *трет*-бутила очищали по методике [5]. Мономеры очищали согласно общепринятым методикам. Физические константы соответствовали табличным [6], чистота мономеров 99,5—99,9 (хроматографические данные). Полимеризацию проводили в массе в ампулах-дилатомерах. Молекулярную массу ПММА рассчитывали по формуле [7]:  $[\eta]=7,5 \cdot 10^{-5} M^{0,7}$ . Удельную ударную вязкость определяли на маятниковом копре  $MK=0,5—1$ , индекс синдиотактичности у ПВХ рассчитывали по ИК-спектрам, снятым на спектрофотометре UR-20 в области 600—800 см<sup>-1</sup>; при этом образцы готовили в виде пленки из раствора ПВХ в ТГФ. Определение интегральных энталпий смешения проводили в адиабатическом калориметре согласно методике, описанной в работе [8].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Александров Ю. А., Макин Г. И., Соколова В. А., Мазанова Л. М., Лелеков В. Е., Семчиков Ю. Д., Мальков В. Д., Кудрявцев Л. Ф. А. с. 883066 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1981, № 43, с. 105.
2. Александров Ю. А., Лелеков В. Е., Макин Г. И., Соколова В. А., Мазанова Л. М., Мальков В. Д. В кн.: Тез. докл. II Всесоюз. конф. по химии МОС, Горький, 1982, с. 78.
3. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, с. 78.
4. Харди Д., Нигран К., Федорова И., Ковач Г. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 12, с. 1872.
5. Петров Л. В., Соляников В. М., Денисов Е. Т. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с 739.
6. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Грищенко Т. М., Веселовский Р. А. Киев: Наук. думка, 1971, с. 536.
7. Шатенштейн А. И., Вырский Ю. П., Правикова Н. А., Алиханов П. Н., Жданова К. И., Изюмиников А. П. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров. М.: Химия, 1964, с. 177.
8. Александров Ю. А., Цветков В. Г., Соловьев Е. И. Журн. физ. химии, 1977, № 51, с. 2137.

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

Поступила в редакцию  
27.IX.1984

УДК 541.64:539(2+3)

## ВЛИЯНИЕ РАСТЯГИВАЮЩИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА ДИНАМИЧЕСКОЕ И СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Карпова С. Г., Попов А. А., Чвалун С. Н.,  
Зубов Ю. А., Заиков Г. Е.

Особый интерес представляет поведение полимеров в ориентированном состоянии под нагрузкой. Важной практической задачей является выяснение особенностей, появляющихся у полимеров, подвергнутых внешнему химическому воздействию. Однако в литературе имеется лишь ограниченное число исследований, посвященных этой проблеме.

В работе [1] на примере ПЭВП была предпринята попытка выявить влияние озоно-кислородного воздействия на динамические и структурные параметры ориентированных образцов. Было обнаружено увеличение жесткости полимерной матрицы, средней плотности аморфных областей и модуля упругости с ростом степени окисления, а также разуплотнение аморфных областей при обратимой деформации. Интересно выяснить общность полученных в работе [1] зависимостей. Поэтому для аналогичных исследований были взяты пленки ПП, имеющие иную химическую природу молекулярной цепи. Кроме того, как с теоретической, так и с практической точек зрения представляется важным выяснить влияние исходных молекулярных параметров ПП на изучаемые зависимости.

В качестве объектов исследования использовали неингибированные полимеры: изотактический ПП-1 с  $M_v \approx 1,3 \cdot 10^5$  и  $M_w/M_n \approx 2$ , изотактический ПП-2 с  $M_w \approx 3,07 \cdot 10^5$ ,  $M_w/M_n \approx 10$ . Пленки ПП готовили из порошка прессованием при  $180^\circ$  и давлении 150 атм на подложке из целлофана с последующим быстрым охлаждением в воде при  $0^\circ$ . Ориентацию пленок проводили методом локального нагревания при  $125^\circ$  [2]. Степень растяжения образцов характеризовали кратностью вытяжки  $\lambda$ . Степень ориентации полимеров измеряли методом двойного лучепреломления с использованием поляризационного микроскопа МИН-8 и поворотного кальциевого компенсатора КПК-2. Время корреляции  $\tau$ , характеризующее молекулярную подвижность цепей в аморфной фазе, рассчитывали по методике, описанной в работе [3]. Рентге-