

4. Фрунзе Т. М., Сахарова А. А., Мельник О. А., Балыкова Т. Н. Рукопись деп. в ВИНИТИ. М., Деп. № 2244-84.— Опубл. в РЖХим, 1984, № 14, 14С266.
5. Винокуров Д. М., Хайкина М. Б. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1963, т. 6, с. 83.
6. Корчёвой М. Г., Коршак В. В., Виноградова С. В. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 1, с. 150.
7. Lehmann F. A., Brauer G. M. Analyt. Chem., 1961, v. 33, № 6, p. 673.
8. Асеева Р. М., Зеленецкая Т. В., Сельская О. Г., Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 7, с. 1573.
9. Коломоец Г. А., Комарова Л. И., Блюменфельд А. Б., Голубенкова Л. И., Коварская Б. М., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 6, с. 1386.

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию  
28.X.1985

УДК 541.64:539.199

## О РОЛИ ГЕЛЬ-ЭФФЕКТА ПРИ СОЗДАНИИ ПОЛИМЕРНЫХ ГРАДИЕНТНЫХ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ СЕТЧАТЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ДИАЛЛИЛИЗОФАЛАТ — МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ

Бухбиндер Т. Л., Косяков В. И.

Полимерные многокомпонентные среды с градиентом состава обладают рядом необычных свойств. Например, цилиндрические стержни с радиальным распределением состава по закону, который обеспечивает параболическое уменьшение показателя преломления от оси к поверхности, обладают свойством периодической фокусировки излучения, распространяющегося вдоль оси, и называются градиентными линзами или граданами [1]. Такие линзы находят широкое применение в волоконно-оптических системах связи.

Наиболее разработанный способ создания полимерных граданов включает в себя три стадии. На первой стадии создается форполимерная матрица в виде цилиндрического стержня из бифункционального мономера с высоким показателем преломления  $n$ . Этот стержень способен сохранять приданную ему форму при невысокой конверсии вследствие образования сетчатой структуры. На второй стадии форполимерный стержень, содержащий до 80% мономера, погружается в ванну с другим мономером, имеющим меньший показатель преломления. Происходит обменная диффузия мономеров матрицы и диффузанта, которая прерывается при установлении приблизительно параболического распределения состава. На третьей стадии производится сополимеризация мономеров в сетке форполимера, например, путем резкого подъема температуры по сравнению с температурой диффузии. В случае, если подобраны совместимые пары, образуется прозрачный светофокусирующий элемент, представляющий собой градиентную структуру типа взаимопроникающей сетки (ВПС). Если диффузант самостоятельно не образует сетки, то эта структура по классификации Сперлинга [2] называется «полувПС 1-го вида».

При указанном способе закрепления неизбежны трансформации созданного распределения, так как сополимеризация не происходит мгновенно, а взаимодиффузия мономеров в матрице продолжается, но уже при изменившихся граничных условиях. Кроме того, поскольку закрепление (сополимеризацию) проводят вне ванны с диффузантом, диффузант частично испаряется с поверхности, и получающиеся распределения

имеют вид, изображенный на рисунке. Параболическое распределение, обеспечивающее светофокусирующие свойства, сохраняется лишь на части радиуса, составляющей  $\sim 0,5\text{--}0,8$  от полного радиуса образца.

Одним из способов предотвратить нежелательную трансформацию распределения состава взаимопроникающей сетки при закреплении является подбор систем, обладающих свойством резко увеличивать скорость полимеризации при достижении определенной конверсии. Это свойство, называемое гель-эффектом полимеризации, присущее ряду винильных мономеров при блочной радикальной полимеризации. Гель-эффект успешно использован при изготовлении полимерных граданов в системе стирол — диметакрилатэтиленгликоль — MMA [3]. Считалось, что этот эффект

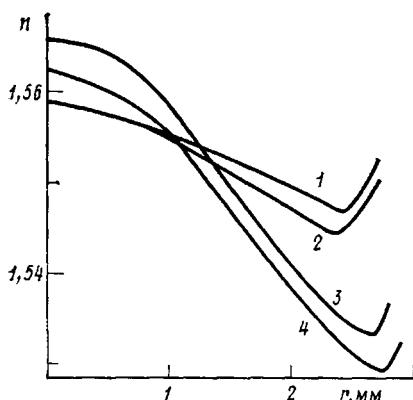
Распределение показателя преломления для четырех образцов при временах диффузии 9 (1), 11 (2), 13 (3) и 15 мин (4)

не реализуется в наиболее изученной системе, используемой для изготовления полимерных граданов — диаллилизофталат (ДАИФ) — MMA. Это связывалось с очень низкой скоростью полимеризации ДАИФ. Однако полученные экспериментальные факты свидетельствуют о существовании гель-эффекта и в этой системе.

На рисунке приведены графики радиальных распределений показателя преломления для четырех образцов одного диаметра, изготовленных при одинаковых условиях форполимеризации и закрепления (температура форполимеризации  $80^\circ$ , продолжительность 40 мин, температура закрепления  $120^\circ$ , время  $>3$  ч). Различалось лишь время диффузии.

Абсолютные распределения  $n$  получены с помощью интерферометрии тонких срезов по методике [4]. Видно, что при временах диффузии 9 и 11 мин распределения значений  $n$  незначительно отличаются друг от друга, а перепад  $n$  от оси до начала перегиба, связанного с испарением MMA при закреплении, составляет величину  $\Delta n \approx 0,012\text{--}0,016$ . Однако кривые распределения, полученные при временах диффузии 13 и 15 мин, также близки друг к другу ( $\Delta n \approx 0,032$ ), но резко отличаются от кривых распределения при временах диффузии 9 и 11 мин. Эти результаты могут быть объяснены, если допустить, что в интервале между 11 и 13 мин происходит быстрое застекловывание матрицы, связанное с гель-эффектом. Действительно, при закреплении распределения, полученного после диффузии, длительностью  $<11$  мин значение  $n$  вблизи поверхности образца оказывается существенно выше, чем при закреплении распределения, полученного при диффузии  $>13$  мин. Это становится понятным, если предположить, что в первом случае (кривые 1 и 2) при закреплении происходит испарение MMA, не потерявшего подвижность, а во втором случае (кривые 3 и 4) это испарение резко уменьшилось ввиду застекловывания матрицы еще в процессе диффузии.

Предлагаемое объяснение согласуется и с другими особенностями кривых 1—4. Так, для кривых 1 и 2 зона испарения больше и соответственно рабочий диаметр градана, т. е. диаметр, на котором сохраняется создан-



ное при диффузии параболическое распределение, меньше. И наоборот, для кривых 3 и 4, «автозакрепленных» за счет гель-эффекта еще на стадии диффузии, рабочий диаметр больше.

Естественным является и предположение, что брутто-конверсия при гель-эффекте обусловлена полимеризацией в первую очередь ММА как более активного в сополимеризации мономера. В данном случае стеклование в большей степени должно наблюдаться вблизи поверхности, где ММА относительно больше, что подтверждается экспериментально.

Наблюдаемый эффект важен не только с утилитарных позиций поиска наилучших условий для получения граданов высокого оптического качества. По нашему мнению, он интересен и для фундаментальной науки, так как представления о кинетике образования ВПС практически еще не сформированы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Ohtsuka Y. Appl. Phys. Letters*, 1973, v. 23, № 5, p. 247.
2. Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы. М.: Мир, 1984, с. 14.
3. Гинзбург Л. И., Кравченко Е. И., Будтов В. П., Пукшанский М. Д., Рупышев В. Г., Егорова Е. И., Косяков В. И. А. с. 722128 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1980, № 31.
4. Галимов Н. Б., Косяков В. И., Минкова Р. М., Мосевич И. К., Рамазанов А. Н., Тихонова Л. Ю., Тухватулин А. Ш., Шевченко М. Л. Журн. прикл. химии, 1981, т. 54, № 7, с. 1552.

Ленинградский политехнический институт  
им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию  
29.X.1985

УДК 541.64:547.245

## ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ ПЕРОКСИДЫ ПОДГРУППЫ КРЕМНИЯ КАК ИНИЦИATORЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

Копылова Н. А., Яблокова Н. В., Козина И. Л.,  
Александров Ю. А., Семчиков Ю. Д.

Интерес к химии элементоорганических пероксидов (ЭОП) возник в связи с возможным их использованием в качестве инициирующих и вулканизующих агентов [1]. Наиболее перспективными в этом отношении являются ЭОП подгруппы кремния  $R_3\text{EOOCMe}_3$ , где  $\text{E}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ , из которых подробно изучены кремнийорганические пероксиды  $\text{Me}_{4-n}\text{Si} \cdot (\text{OOCMe}_3)_n$ , где  $n=1-3$  [2, 3]. Цель настоящей работы – изучениеmono-пероксидов германия  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeOOCMe}_3$  (МГ) и олова  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOOCMe}_3$  (МО) в сравнении с ранее изученным монопероксидом кремния  $\text{Me}_3\text{SiOOCMe}_3$  (МК) в реакциях полимеризации и сополимеризации виниловых мономеров.

Полимеризацию проводили в массе в интервале температур 333–383 К. Чистота мономеров, очищенных общепринятыми способами, по данным ГЖХ, составляла: MMA – 99,95%, стирола – 99,9%, бутилметакрилата (БМА) – 99,2%, акрилонитрила – 99,5%. ЭОП синтезировали по методикам [4, 5]. Содержание основного вещества в ЭОП составляло не ниже 98,5%. Скорость полимеризации изучали дилатометрическим методом. Сополимеризацию проводили до 7%-ного превращения. Состав сополимеров рассчитывали по данным элементного анализа, эффективные значения констант сополимеризации – методом Келлена – Тюдоша. Характеристическую вязкость полибутилметакрилата в бензоле определяли на вискозиметре Уббелоде при 303 К, сополимеров стирола с акрилонитрилом – в МЭК при 295 К.