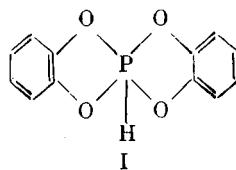


**ВЛИЯНИЕ ПИРОКАТЕХИНГИДРОСПИРОФОСФОРАНА
НА ПРОЦЕСС ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
И ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

Пузин Ю. И., Леплянин Г. В., Ахметханова Ф. М.,
Проскурина М. В.

Поиск эффективных окислительно-восстановительных систем (ОВС), инициирующих радикальные процессы в неводных средах, в том числе в массе мономера, является одной из актуальных задач полимерной химии [1]. Ранее были найдены подобные системы, пригодные для инициирования полимеризации в неводных средах [2]. Они состоят из ацил(ароил)-пероксидов и геминальных *bis*-сульфидов. Оказалось, что способность соединения серы выступать в качестве компонента ОВС определяется активностью атомов водорода геминальной и α -метиленовых групп. Поэтому поиск новых веществ, способных выступать в составе инициирующих ОВС, может быть связан с наличием в составе соединения активного водорода.

В настоящей работе приводятся результаты исследования влияния пирокатехингидроспирофосфорана, содержащего активный водород



на процесс полимеризации ММА и термостабильность ПММА.

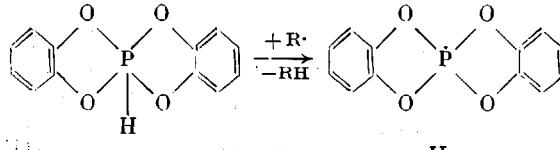
Спирофосфоран I получали и очищали по методике [3]. ММА очищали по известной методике [4]. В качестве инициатора использовали ДАК и пероксид бензоила (ПБ), перекристаллизованные из метанола.

За полимеризацией следили дилатометрически [5]. Температуру при полимеризации поддерживали 33±0,05 К. По достижении 5%-ной конверсии полимер осаждали в гексане, очищали переосаждением из бензольного раствора в гексане, сушили до постоянного веса в вакууме. ММ определяли вискозиметрически (бензол, 298 К), используя уравнение [6]: $[\eta] = 0,94 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,76}$. Относительную константу передачи цепи k_z/k_p рассчитывали по уравнению Майо [7]

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + \frac{k_z [Z]_0}{k_p [M]}$$

Термостабильность ПММА оценивали на дериватографе фирмы МОМ (ВНР) на воздухе (навеска полимера 100 мг, скорость нагревания 5 град/мин. Для дериватографии использовали переосажденный ПММА, полученный по достижении 5%-ной конверсии.

Имея в молекуле подвижный водород, спирофосфоран активно участвует в процессе полимеризации. Если в качестве инициатора был использован ДАК, то спирофосфоран I, практически не влияя на начальную скорость полимеризации w_0 (рис. 1), снижал среднюю степень полимеризации P (рис. 2). С использованием уравнения Майо была рассчитана константа передачи цепи на спирофосфоран I, равная 0,30. Передача цепи происходит, вероятно, за счет отрыва подвижного атома водорода



Образующийся радикал II стабилизирован сопряжением и, поэтому, менее активен в реакции роста цепи, чем радикалы инициатора, и обры-

вает цепи, взаимодействуя с макрорадикалами. В результате последней реакции фрагмент спирофосфорана входит в макромолекулу в качестве концевой группы.

Если в качестве инициатора использован ПБ, то присутствие спирофосфорана I в мономере приводит к ингибированию полимеризации (рис. 1). Это подтверждает взаимодействие спирофосфорана I с ПБ. Из-

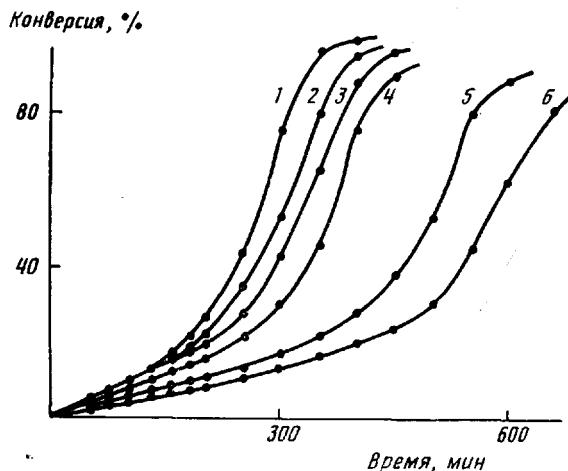


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации MMA при 333 К, инициированной $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л ДАК (1–3) и $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л ПБ (4–6), в присутствии $2 \cdot 10^{-3}$ (2, 5) и $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л (3, 6) спирофосфорана I

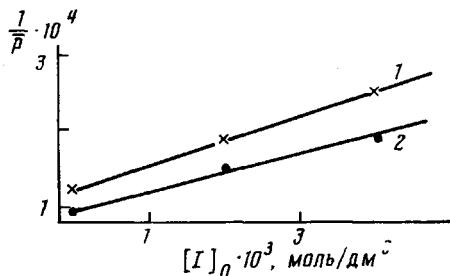


Рис. 2

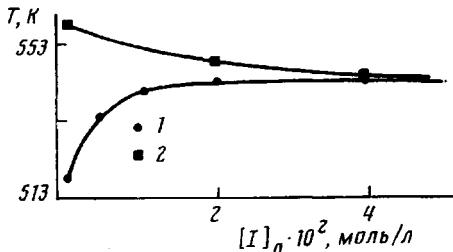


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости обратной степени полимеризации ПММА от концентрации спирофосфорана I. Инициатор – $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л ДАК (1) и $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л ПБ (2). Температура 333 К

Рис. 3. Зависимость температуры начала разложения ПММА от концентрации спирофосфорана I. Инициаторы – $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л ДАК (1) и $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л ПБ (2)

вестно [8], что если взаимодействие добавки с инициатором не приводит к появлению инициирующих полимеризацию частиц, то наблюдается некоторый рост \bar{P} , однако в присутствии спирофосфорана \bar{P} уменьшается (рис. 2). Одновременное снижение w_0 и \bar{P} возможно в том случае, если в системе появляются новые инициирующие частицы, образующиеся в ходе взаимодействия добавки и инициатора и более эффективные при инициировании, чем радикалы ПБ. Действительно, известно [9], что эффективность инициирования возрастает при формировании инициирующих систем, например пероксид – амин.

Следовательно, спирофосфоран I, взаимодействуя с ПБ, образует новую ОВС, пригодную для инициирования полимеризации в неводных средах.

Участие спироfosфорана I в процессе инициирования также позволяет вводить его фрагменты в полимерную молекулу, что сказывается на термостабильности полимера. На рис. 3 представлена зависимость температуры T_0 начала разложения ПММА от концентрации спироfosфорана I в исходной смеси. Видно, что повышение содержания спироfosфорана способствует росту T_0 , если инициатором является ДАК, и снижает T_0 , если инициатор — ПБ. При этом предельная температура T_0 в обоих случаях оказывается равной ≈ 543 К, что связано, видимо, с инициированием деполимеризации fosфорсодержащими концевыми группами. Участие спироfosфорана I в процессах передачи цепи и инициирования приводит к включению его фрагментов в молекулы ПММА. Поэтому температуры начала разложения полимера в обоих случаях совпадают.

ЛИТЕРАТУРА

1. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Генерирование свободных радикалов и их реакции. М., 1982. С. 250.
2. Пузин Ю. И. Дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Институт химии БФ АН СССР, 1985. 122 с.
3. Anschits L., Brocker W., Never R. //Chem. Ber. 1943. B. 76. S. 218.
4. Мономеры. Т. 1/Под ред. Коршака В. В. М., 1951.
5. Гладышев Г. П., Гибов К. М. Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования. Алма-Ата, 1968.
6. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М., 1962.
7. Mayo F. //J. Amer. Chem. Soc. 1943. V. 65. № 8. P. 2342.
8. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М., 1969.
9. Леплянин Г. В., Рафиков С. Р. //Докл. АН СССР. 1973. Т. 211. № 2. С. 376.

Институт химии Башкирского филиала
АН СССР

Поступила в редакцию
30.V.1986

УДК 541.64:539.199

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ ЖЕЛЕЗОТРИКАРБОНИЛЬНЫХ π -КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИБУТАДИЕНА И БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Воищев В. С., Бронштейн Л. М., Валецкий П. М.,
Хасанова Л. В., Еремин В. С.

В последние годы проводятся систематические исследования релаксационных свойств полибутадиена (ПБ) и бутадиен-стирольных эластомеров [1, 2]. Наличие большого количества ненасыщенных связей в цепях макромолекул открывает возможность химической модификации таких полимеров путем создания на их основе полимерных π -комплексов с переходными металлами [3]. В литературе отсутствуют данные по исследованию влияния железотрикарбонильных диолефиновых π -комплексов на молекулярную подвижность и структурные особенности ПБ и стирол-бутидиен-стирольных блок-сополимеров.

В связи с этим в настоящей работе методом релаксации дипольной поляризации исследованы особенности молекулярной подвижности в полимерных железотрикарбонильных π -комплексах, полученных на основе ПБ и промышленного эластомера ДСТ-30.