

до 74% ионизованных звеньев (как в анионной, так и в катионной формах). Столь высокая ионизация мономерных звеньев ПВТ по сравнению с низкомолекулярным аналогом МТ может быть объяснена исходя из полимерной природы ПВТ. Известно, что в разбавленных растворах тетразол и его производные не протонируются [8], но в случае ПВТ внутри макромолекулярного клубка, где тетразольные звенья находятся близко друг от друга, возникает их высокая локальная концентрация. Вследствие этого «пиридиниевые» атомы азота, обладающие протоноакцепторными свойствами, способны «оторвать» протон от близлежащего тетразольного цикла, что и приводит к повышенной ионизации мономерных звеньев в макромолекулах ПВТ по сравнению с низкомолекулярным аналогом с образованием ионизованных структур типа III.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schofield K., Grimmett M. R., Keene B. R. T. Heteroaromatic Nitrogen Compounds. The Azoles. L., 1976. 419 p.
2. Woutvres S. G. // Makromolek. Chem. 1982. V. 183. № 8. S. 1861.
3. Кижняев В. Н., Круглова В. А., Ратовский Г. В., Протасова Л. Е., Верещагин Л. И., Гареев Г. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 765.
4. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М., 1958. 519 с.
5. Butler R. Advances in Heterocycl. Chem. Tetrazoles. Norwich, 1977. V. 21.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. 590 с.
7. Norris W. P. // J. Organ. Chem. 1962. V. 27. № 9. P. 3248.
8. Hansen L. D., Basa E. J., Scheiner P. // J. Heterocyclic. Chem. 1970. V. 7. № 4. P. 991.

Иркутский государственный
университет им А. А. Жданова

Поступила в редакцию
18.VI.1986.

УДК 541.64:547.39:542.952

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В СИСТЕМАХ МЕТАКРИЛАТ — —*трет*-БУТОКСИД ЛИТИЯ — ДИМЕТИЛФОРМАМИД И СИНТЕЗ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ МЕТАКРИЛАТ — АКРИЛОНИТРИЛ

Новоселова А. В., Орлова Г. А., Нестерова Н. С.,
Ерусалимский Б. Л.

Основные исследования по анионной полимеризации метакрилатов в полярных растворителях выполнены при использовании ТГФ и диметоксигетана в качестве реакционных сред [1]. ДМФА был применен только как комплексообразующий агент при полимеризации ММА в толуоле под действием $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{ONa}$ при мольном отношении ДМФА: инициатор = 4,1 [2]. Проведение аналогичных процессов в среде ДМФА применительно к мономерам родственной природы известно лишь для некоторых акрилатов [3]. В настоящей работе дана краткая характеристика полимеризации MMA и бутилметакрилата (БМА) в ДМФА под действием *трет*-бутоксида лития (БОЛ). Она дополнена результатами использования «живущих» метакрилатных цепей для синтеза блок-сополимеров с акрилонитрилом (АН).

Мономеры и растворители выдерживали над CaH_2 , многократно перегоняли в вакууме с использованием свежего осушителя (CaH_2 для мономеров и ДМФА и *n*-бутиллития для толуола). БОЛ получали взаимодействием *трет*-бутанона и металлического лития в гексане при комнатной температуре, чистили возгонкой в вакууме, хранили и использовали в виде растворов в толуоле (0,2 н.) и в ДМФА (1 н.). Полимеризацию проводили в колбе с мешалкой, мономеры и растворители вводили с помощью вакуумной распределительной системы; раствор инициатора подавали в противотоке аргона. Живущие полиметакрилаты, предназначенные для синтеза блок-сополимеров, получали в среде ДМФА непосредственно в сосудах Шленка. Реакцион-

ные смеси дезактивировали подкисленным уксусной кислотой ДМФА. Гомополимеры и блок-сополимеры осаждали и промывали водой и сушили в вакууме при 60°. Состав блок-сополимеров, освобожденных экстрагированием хлороформом от гомополиметакрилатов, определяли по содержанию аллоксигрупп. Характеристическую вязкость полиметакрилатов измеряли в хлороформе, блок-сополимеров — в ДМФА. ММ полиметакрилатов рассчитывали по формулам: ПММА [4]—[η]= $3,4 \cdot 10^{-5} M^{0,83}$, ПБМА [4]—[η]= $0,29 \cdot 10^{-4} M^{0,78}$.

Варьирование температуры полимеризации от —60 до +20° и концентрации реагентов привело к условиям, обеспечивающим полную конверсию мономера и образование полимеров со значениями M_n вплоть до 10^6 , что более подробно изучено на примере ММА (табл. 1). Природа растворителя в исходном растворе инициатора существенно влияет на конечный результат. Как показано на примере толуола, определенные преимущества в этом отношении имеют процессы, проведенные при применении исходных растворов инициатора в неполярном растворителе. В случае ДМФА необходимо использовать исходные растворы БОЛ достаточно высокой концентрации (табл. 1). При ее понижении инициирующая активность может в использованных условиях вообще утратиться, что установили при попытках перехода к исходным растворам БОЛ с концентрацией 0,1 н. Особая роль концентрации исходных растворов аллоксидов лития была нами ранее обнаружена при полимеризации АН в близких условиях; анализ возможных причин этого явления привел к выводу о наличии необычной связи между реакционной способностью и степенью ассоциации инициаторов данного типа [5].

Число опытов по полимеризации БМА (табл. 2) недостаточно велико для заключений, выходящих за пределы констатации возможности получения высокомолекулярных полимеров с хорошим выходом.

Исходя из прежних данных о синтезе блок-сополимеров акрилат — АН [3], попытались синтезировать аналогичные продукты под действием доли

Таблица 1

Полимеризация метилметакрилата в ДМФА под действием диметилформамидного (опыты 1–6) и толуольного (опыты 7–11) растворов БОЛ

Опыт, №	Концентрация, моль/л		T°	Время, мин	Выход, %	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	Эффективность инициирования *, %
	ММА	БОЛ					
1	1,5	0,050	-60	40	1	—	—
2	3,6	0,050	-60	40	2	—	—
3	5,0	0,050	-60	80	10	60	0,3
4	0,8	0,008	-30	5	8	160	0,5
5	1,2	0,010	-30	10	34	300	1,4
6	1,5	0,020	-30	120	100	280	2,8
7	2,7	0,007	-60	2	55	1300 **	1,6
8	2,7	0,020	-40	5	100	450	0,3
9	2,6	0,003	-30	4	52	720	6,3
10	0,8	0,005	-30	5	90	800 ***	1,8
11	1,0	0,012	-30	6	100	700	1,2

* Рассчитана из отношения \bar{M}_T/\bar{M}_n , где M_T — теоретическое значение молекулярной массы.

** По данным ГПХ $\bar{M}_w/\bar{M}_n=2,7$ и *** 1,5.

метакрилатных цепей, остающихся «живущими» после завершения полимеризации ММА и БМА. Следовало предвидеть неизбежность одновременной полимеризации АН за счет неизрасходованного инициатора, вероятность присутствия которого в реакционных смесях вытекала из результатов изучения причин низкой эффективности инициирования в системе АН — БОЛ — ДМФА [6]. Однако это не являлось препятствием для выяснения того, происходит ли параллельно образование блок-сополимеров;

Таблица 2

Синтез блок-сополимеров метилметакрилата (опыты 1–7) и бутилметакрилата (опыты 8–11) с акрилонитрилом в диметилформамиде (БОЛ в ДМФА, продолжительность опытов на стадии II – 5 мин. Конверсия АН на стадии II – 100%)

Опыт, №	Концентрация, моль/л		T°	Суммарная продолжительность полимеризации и выдерживания	Выход, %	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	Концентрация, моль/л		T°	Выход, %	Содержание метакрилата, %	Степень использования метакрилата, %	
	мономер	БОЛ					мономерные агенты *						
полимеризация метакрилатов (стадия I)					полимеризация АН (стадия II)			продукт, освобожденный от гомополи-метакрилатов					
1	2	0,05	-30	30 мин	45	240 **	1,2	0,008	-40	74	2,5	1,8	5
2	2	0,05	-30	80 мин	90	360	0,9	0,003	-30	70	1,6	4,4	10
3	1,5	0,02	-30	1 сут ***	100	280	1,0	0,003	-30	70	2,1	2,0	5
4	1,5	0,02	-30	7 сут	100	280	0,8	0,008	-30	77	4,5	6,5	26
5	1,5	0,02	-30	30 сут	100	280	1,2	0,003	-20	73	1,7	3,7	9
6	1,4	0,03	-10	60 мин	63	130	1,0	0,005	-50	72	2,8	18,0	38
7	1,3	0,02	20	40 мин	100	160 **	0,9	0,006	-50	60	3,0	9,0	10
8	0,6	0,05	-30	30 мин	72	840	1,0	0,009	-50	91	2,0	15,0	77
9	0,5	0,05	0	30 мин	78	430	1,0	0,015	-20	79	0,7	11,0	29
10	0,5	0,05	0	1 сут	100	400	1,2	0,015	-20	84	1,5	6,0	13
11	0,8	0,05	20	40 мин	100	210	1,3	0,015	-50	77	2,8	5,4	15

* Из расчета на БОЛ.

** По данным ГПХ $\bar{M}_{10}/\bar{M}_n = 2,9$ (опыт 1) и 3,4 (опыт 7).

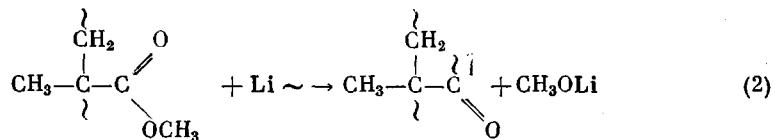
*** Раствор «живущего» полимера выдерживали при комнатной температуре в течение 1 сут и более.

гомополиакрилаты легко отделимы от ПАН-содержащих компонентов конечных продуктов полимеризации. Задачей, разрешить которую пока не удалось, является разделение блок-сополимеров и гомо-ПАН; использование для данной цели метода ТСХ не привело к успеху. Поэтому пришлось ограничиться изучением зависимости степени участия активных форм метакрилатных цепей в образовании блок-сополимеров с АН от выбранных условий и оценкой суммарного состава продуктов полимеризации, освобожденных от гомополимеров ММА и БМА.

Данные табл. 2 являются бесспорным доказательством присутствия «живущих» метакрилатных цепей в каждом из приведенных случаев. Существенные колебания степени вхождения метакрилатных компонентов в состав блок-сополимеров следует приписать дезактивации значительной части (в большинстве случаев основной) указанных цепей, которая, вероятно, протекает за счет агентов типа $\sim C-Li$, образующихся в ходе актов инициирования и роста

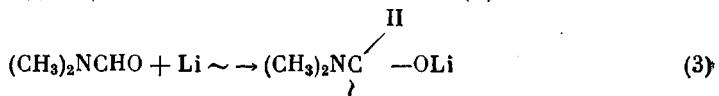


Имеются в виду моно- и бимолекулярные акты общего вида (2), сопровождающиеся образованием метоксида лития, пассивного по отношению к ММА и АН



Параллельно с реакциями (1), (2) происходит взаимодействие ММА-цепей с ДМФА, в результате чего образуются высокомолекулярные ли-

тийоксидные производные, неспособные к актам типа (2)



Они достаточно стабильны для того, чтобы инициировать полимеризацию АН даже после долгого предварительного выдерживания реакционных смесей, полученных на первой стадии (табл. 2, опыты 4, 5).

ЛИТЕРАТУРА

1. Müller A. H. E. ACS Symp. series № 166, 1981, P. 441.
2. Tomoi M., Sekiya K., Kakiuchi H. // Polymer J. 1974. V. 6. № 5. P. 438.
3. Novoselova A. V., Artamonova I. L., Vinogradova S. I., Erussalimsky B. L. // Acta Polymerica. 1986. B. 37. № 6. S. 381.
4. Липатов Ю. С., Несторов А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев, 1971. С. 371.
5. Novoselova A. V., Orlova G. A., Erussalimsky B. L., Adler H., Berger W. // Acta Polymerica. 1985. B. 36. № 10. S. 599.
6. Erussalimsky B. L., Novoselova A. V. // Faserforsch. und Textiltechn. 1975. B. 26. № 6. S. 293.

Институт высокомолекулярных
соединений АН ССР

Поступила в редакцию
26.VI.1986

УДК 541.64 : 532.72

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИФФУЗИИ АНТРАЦЕНА В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ И СВЯЗЬ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО БАРЬЕРА С ОБЪЕМОМ ДИФФУЗАНТА

Вениаминов А. В., Кабанов В. Б., Лашков Г. И.

При исследовании медленной (10^{-17} – 10^{-23} м²/с) диффузии в полимерах перспективно применение метода голограммической релаксометрии [1, 2]. Этот метод был использован при изучении диффузии молекул антраценовой структуры объемом 0,3 нм³ в ПММА.

При измерении коэффициента диффузии голографическим методом в образце создается неравновесное периодическое распределение концентрации диффузанта; такой образец ведет себя как объемная фазовая дифракционная решетка. В нашем случае решетка образуется при фотоокислении антрацена кислородом в поле интерференции двух плоских световых волн, характеризуемом синусоидальным распределением интенсивности света (запись голограммы плоских волн). Соответственно распределение концентрации антрацена после фотопроявления становится гармоническим. Диффузионное выравнивание концентрации приводит к уменьшению амплитуды модуляции концентрации c_1 , что проявляется как изменение дифракционной эффективности (отношения интенсивности дифрагированного света к интенсивности падающего) решетки. Зная скорость изменения c_1 при различных пространственных частотах распределения концентрации диффузанта γ , можно вычислить коэффициент диффузии

$$D = \frac{1}{4\pi^2} \frac{\partial [(\partial c_1)/c_1 \partial t]}{\partial (\gamma^2)}$$

Подробнее измерение D методом голограммической релаксометрии описано в работе [1]. Методика приготовления образцов и их характеристики также приведены в этой работе.

Изучение диффузии соединения антраценовой структуры (A) в ПММА при 293–378 К показало, что при $T < 363$ К она хорошо описывается дву-