

тем экстраполяции на полностью бромированный полимер удалось оценить условные температуры просветления этих полимеров, которые составили 127 и 207° для $y=4$ и 10 соответственно, что позволяет оценить мезоморфогенную способность α , β -дибромсукцинил-бис-4-оксибензоатного звена. Температура появления двухфазной области для сополимеров на основе ФОБ-4 также линейно зависит от состава. Из отсутствия двухфазной области для сополимеров на основе ФОБ-10, вероятно, можно сделать вывод о том, что наличие или отсутствие двухфазной области определяется в первую очередь нешироким ММР, а не композиционной неоднородностью сополимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bilibin A. Yu., Zuev V. V., Skorokhodov S. S. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. B. 6. № 9. S. 601.
2. Dave S. J., Dewar M. J. S. // J. Chem. Soc. 1954. № 12. P. 4616.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
9.VIII.1986

УДК 541.64:547.245

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ, ИНИЦИИРУЕМАЯ СИСТЕМОЙ $\text{Me}_3\text{SiOOCMe}_3 - \text{PCl}_3$

Копылова Н. А., Яблокова Н. В., Пискарева Т. М.,
Кабанова Е. Г., Семчиков Ю. Д., Александров Ю. А.

Двухкомпонентные системы позволяют существенно расширить номенклатуру инициаторов радикальной полимеризации при относительно ограниченном круге исходных пероксидов. Цель работы — изучение инициирующей способности системы $\text{Me}_3\text{SiOOCMe}_3$ (МК) — PCl_3 при полимеризации бутилметакрилата (БМА) и сополимеризации стирола с акрилонитрилом. Ранее было показано [1, 2], что кремнийорганические пероксиды строения $\text{Me}_{4-n}\text{Si}(\text{OOCMe}_3)_n$ ($n=1-3$) — перспективные инициаторы радикальной полимеризации виниловых мономеров при относительно высоких температурах (353–373 К). С целью понижения температуры полимеризации нами использован в качестве сополицентора PCl_3 , поскольку известно [3, 4], что фосфорорганические соединения типа R_3P (R — алкил, арил, галоген) реагируют с пероксидами и гидропероксидами с заметной скоростью при комнатной температуре по свободно-радикальному механизму.

Полимеризацию и сополимеризацию, инициируемую системой МК — PCl_3 , проводили в массе по методике, описанной в работе [2]. ПМР-спектроскопические измерения выполняли на спектрометре «Tesla-BS» с рабочей частотой 80 МГц. Хим. сдвиги реагентов измеряли в растворе CCl_4 , внутренний эталон — циклогексан. Состав сополимеров рассчитывали по данным элементного анализа. Сополимеризацию проводили до 7%-ного превращения.

В присутствии PCl_3 (0,01–0,04 моль/л) полимеризация и сополимеризация виниловых мономеров, инициируемая МК, легко протекает при комнатной температуре. Константа расхода $k_{\text{расп}}$ МК в БМА в присутствии PCl_3 увеличивается на четыре порядка (табл. 1) по сравнению с расходом МК в чистом БМА [5]. В табл. 1 и 2 приведены кинетические параметры полимеризации БМА, рассчитанные по значениям начальных скоростей v . Из приведенных данных видно, что при инициировании полимеризации БМА системой МК — PCl_3 наблюдается резкое увеличение скорости инициирования и уменьшение в 2,6 раза суммарной энергии активации E_a . ММ полибутилметакрилата и сополимеров в присутствии PCl_3

Таблица 1

**Полимеризация БМА, инициируемая системой МК – PCl_3
при различных температурах
($C_{\text{МК}}=C_{\text{PCl}_3}=0,04$ моль/л)**

T, K	$v \cdot 10^4$, моль/л·с	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$k \cdot 10^3$, с ⁻¹
295	1,99	—	0,66
298	9,54	95	1,01
303	11,1	—	2,01
313	17,8	149	7,41
318	20,5	84	13,8

Примечание. $E_a = 29$ кДж/моль.

Таблица 2

**Кинетические параметры полимеризации БМА, инициируемой
системой МК – PCl_3 при 303 К
($C_{\text{PCl}_3}=0,04$ моль/л)**

$C_{\text{МК}} \cdot 10^2$, моль/л	$v \cdot 10^4$, моль/л·с	$k_i \cdot 10^3$, с ⁻¹	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$
1	5,45	3,33	331
2	7,86	3,47	101
3	10,5	4,11	91
4	11,1	3,48	85
5	12,0	3,27	74

Примечание. $k_p/k_0^{0,5} = 0,15$; $f = 0,01$.

существенно понижается. Образцы полимеров содержат значительное количество (до 5%) хлора. Константа передачи цепи, рассчитанная по зависимости $1/p - k_0/k_p v/[M]^2$ от $C_{\text{PCl}_3}/C_{\text{БМА}}$, оказалась равной 0,1. Это означает, что PCl_3 – активный передатчик цепи и может быть использован не только в качестве активатора радикальной полимеризации, но и в качестве регулятора ММ полимера.

Установлено, что скорость полимеризации БМА пропорциональна $C_{\text{МК}}^{0,5}$ и $C_{\text{PCl}_3}^{0,6}$. Величина отношения $k_p/k_0^{0,5}$, определенная из основного уравнения для степени полимеризации, близка к значениям этого отношения при полимеризации БМА, инициируемой традиционными инициаторами [6], что подтверждает радикальный характер процесса. Об этом также свидетельствует ингибирование полимеризации БМА при введении стабильного радикала – 2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксила-1 в количестве $(5-10) \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Скорость полимеризации БМА зависит от соотношения компонентов инициирующей системы и максимальна для эквимольных количеств МК и PCl_3 . Аналогичная зависимость для ММ носит обратный характер (рис. 1).

Совокупность полученных данных позволяет сделать вывод о том, что эффект активации полимеризации БМА в присутствии PCl_3 связан с образованием на стадии инициирования донорно-акцепторного комплекса МК с PCl_3 состава 1 : 1.

Образование комплекса МК с PCl_3 было доказано методом ПМР-спектроскопии в интервале температур 253–273 К. Данные по изменению хим. сдвигов протонов $\Delta \delta_{\text{Me}_3\text{Si}}$ и Me_3C -групп пероксида в зависимости от концентрации PCl_3 приведены в табл. 3 и описываются уравнением [7]

$$1/\Delta\delta = 1/K\Delta\delta_N + 1/\Delta\delta_k,$$

где $\Delta\delta_k$ – изменение хим. сдвига комплекса МК с PCl_3 ; K – константа равновесия комплексообразования; N – концентрация компонентов.

На основании данных табл. 3 можно сделать следующие выводы. Во-первых, изменения хим. сдвигов протонов групп Me_3Si и Me_3C практически-

Таблица 3.

Относительное смещение сигнала протонов групп Me_3Si и Me_3C
пероксида и константы равновесия K образования комплексов $\text{MK}\cdot\text{PCl}_3^*$
(Растворитель — CCl_4)

N , моль/л	$\Delta\delta$ (Гц **) при T , К					
	253		263		273	
	Me_3Si	Me_3C	Me_3Si	Me_3C	Me_3Si	Me_3C
0,2	0,14	0,45	—	—	—	—
0,5	0,11	0,43	0,11	0,12	0,42	0,12
0,75	0,19	0,48	0,20	0,19	—	—
0,8	0,12	0,43	—	—	0,17	0,16
1,0	0,17	0,46	0,16	0,16	0,43	0,14
1,43	0,22	0,20	0,19	0,18	0,19	0,48
1,5	0,21	0,20	0,17	0,16	0,18	0,48
2,0	0,21	0,21	0,19	0,20	0,17	0,47
2,47	0,22	0,23	0,20	0,21	0,19	0,20

* $K=7 \pm 3$; $3,2 \pm 1,9$ и $2,7 \pm 1,4$ для 253, 263 и 273 К соответственно; — $\Delta H=26 \pm 9$ кДж/моль.
** Ошибка в определении $\Delta\delta$ не более 0,02 Гц.

ски совпадают по величине и знаку смещения для одних и тех же температур и концентраций PCl_3 ; это свидетельствует о том, что центром координации в МК является пероксидный кислород. Во-вторых, характер смещения сигнала (в слабое поле) свидетельствует о том, что в комплексе пероксид выступает в качестве донора, а PCl_3 — в качестве акцептора.

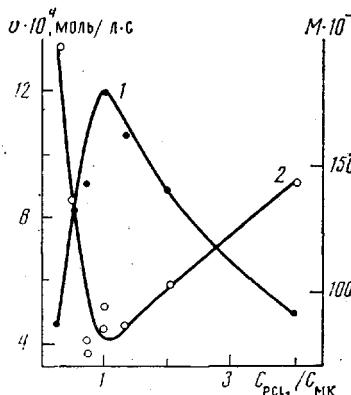


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации БМА (1) и ММ продукта (2) от состава инициирующей системы при 303 К

Рис. 2. Кривые состава сополимеров стирол — акрилонитрил, полученных при $C_{\text{и}}=0,02$ моль/л: 1 — ПБ, 323 К; 2 — МК, 353 К; 3 — МК+ PCl_3 (0,02 моль/л), 303 К. $m_{\text{АН}}$ — мольная доля акрилонитрила в сополимере и исходной смеси

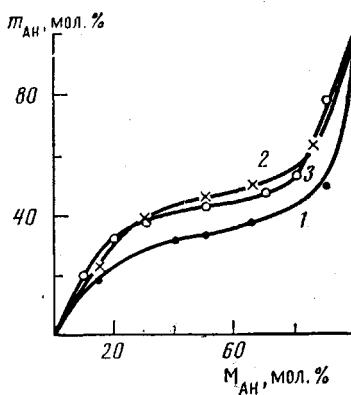
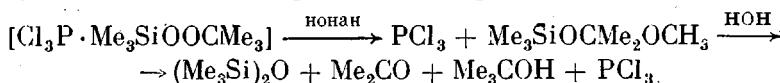


Рис. 2

На основании изложенного мы полагаем, что комплекс $\text{MK}\cdot\text{PCl}_3$ образуется при взаимодействии неподеленных пар кислорода пероксидной группы и $3d$ -орбиталей атома фосфора, что находится в согласии с литературными данными [8]. Результатом образования комплекса является активация пероксидной связи, что приводит к увеличению скорости как гомолитического, так и гетеролитического распада МК [2]. В модельных опытах установлено, что гетеролитический распад МК протекает по схеме



О гетеролитическом распаде свидетельствует низкое значение эффективности инициирования $f=0,01$ (в отсутствие $\text{PCl}_3 f=0,04$ [2]).

Кривые состава сополимера акрилонитрил — стирол, полученные с использованием инициирующей системы МК — PCl_3 , свидетельствуют о радикальном характере процесса (рис. 2). Известно, что при анионном механизме роста цепи сополимеры акрилонитрил — стирол сильно обогащены акрилонитрилом, при катионном — стиролом. Вместе с тем следует отметить, что в присутствии PCl_3 сохраняются значительные отличия кривых состава при инициировании сополимеризации элементоорганическим (МК) и органическим (ПБ) пероксидами, т. е. сохраняется принципиальная возможность регулирования состава и, следовательно, композиционной однородности сополимеров за счет природы инициатора.

Авторы благодарят Н. В. Кочнева за ПМР-спектроскопические измерения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нистратова Л. Н., Копылова Н. А., Тарабарина А. П., Семчиков Ю. Д., Масленников В. П., Александров Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 12. С. 906.
2. Нистратова Л. Н., Копылова Н. А., Семчиков Ю. Д., Яблокова Н. В., Кабанова Е. Г., Курский Ю. А., Александров Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 825.
3. Хадсон Р. Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений. М. 1967. С. 341.
4. Flurry R. L., Boozer Ch. E. // J. Organ. Chem. 1966. V. 31. № 7. P. 2077.
5. Кабанова Е. Г., Яблокова Н. В., Александров Ю. А., Нистратова Л. Н., Копылова Н. А., Семчиков Ю. Д. // Химия элементоорганических соединений. Горький, 1982. С. 37.
6. Трубников А. В., Гольдфейн М. Д., Кожевников Н. Б. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 11. С. 2448.
7. Foster R., Fyce C. A. // Chem. Commun. 1965. № 3. Р. 642.
8. Нуртдинов С. Х., Хайруллин Р. С., Исмагилова Н. И., Зыкова Т. В., Цивунин В. С. // Химия и применение фосфорорганических соединений. М., 1974. С. 113.

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

Поступила в редакцию
28.VII.1986

УДК 541.64:536.7

ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА С ПОЛИВИНИЛПИРИДИНОКСИДОМ

Сагдиева З. Г., Мягкова Н. В., Нургалиева Ф. Ф.,
Тиллаев Р. С.

Растворение, или взаимное смешение, компонентов — сложный физико-химический процесс, в котором контакты между однородными молекулами полностью или частично заменяются контактами между разнородными молекулами, что приводит к изменению внутренней энергии системы, которое равно теплоте растворения [1].

По сравнению с линейными гомополимерами макромолекулы привитых сополимеров обладают большим числом степеней свободы благодаря возможным вариациям химического состава, числа и длины боковых цепей, а также внутри- и межцепным взаимодействиям.

Для выяснения вопроса о роли боковых цепей привитых сополимеров при растворении были исследованы привитые сополимеры ПВС с поливинилпиридиноксидом (ПВПО) с различным содержанием, длиной боковых цепей, и определены теплоты их растворения в воде.

Привитые сополимеры ПВС — ПВПО получали методом одновременного облучения смесей ПВС и мономера 4-винилпиридина при разных соотношениях полимер — мономер. Описание исходных реагентов, методика синтеза, выделение и идентификация привитых сополимеров ПВС — ПВП, дальнейшее окисление боковых цепей поливинилпиридина в ПВПО