

цепей можно в первом приближении осуществить с использованием методов, изложенных в работе [4], связав выход золь-фракции с начальным ММР цепей и степенью сшивания. Выражая степень сшивания через среднюю концентрацию узлов, можно определить долю неспаренных молекул, которая будет увеличивать концентрацию полимера в фазе v_2^1 . На рис. 2 штриховой линией обозначена кривая, рассчитанная в предположении о монодисперсном начальном ММР цепей. Как видно, независимо от температуры объемная доля полимера в фазе v_2^1 при учете конечной длины цепей всегда остается отличной от нуля.

Рассмотренный в настоящей работе фазовый переход не связан с изменением взаимодействия полимер — растворитель, а обусловлен лишь изменением концентрации узлов. В этом отношении он в некоторой степени аналогичен так называемому ν -синерезису [5]. Очевидно, что учет температурной зависимости параметра χ может существенно усложнить картину и в некоторой температурной области даже привести к наложению двух фазовых переходов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соловьев М. Е., Раухваргер А. Б., Иржак В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 2. С. 106.
2. Соловьев М. Е., Ивашковская Т. К., Раухваргер А. Б., Иржак В. И. Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 10. С. 731.
3. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры (синтез, структура, свойства). М., 1979. 248 с.
4. Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. М., 1966. 522 с.
5. Dusék K. // Chem. zvěsti. 1971. V. 25, P. 184.

Ярославский политехнический институт
Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
17.III 1987

УДК 541.64:547.244

ИЗУЧЕНИЕ КООРДИНАЦИОННОЙ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТЕЙ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ С ТРИАЛКИЛБОРОМ

Разуваев Г. А., Додонов В. А., Цветков В. Г.,
Аксенова И. Н., Новоселова Н. В., Лопатин М. А.

Системы, состоящие из устойчивых элементоорганических пероксидов (ЭОП) групп IV—V и алкилов бора, являются высокоеффективными низкотемпературными инициаторами полимеризации виниловых мономеров [1—3]. Методом ИК-спектроскопии с привлечением квантово-химических методов расчета установлено, что боралкил с пероксидом трет-бутила (ПТБ), а также с кремнийорганическими пероксидами образуют слабые комплексы; сделана количественная оценка комплексообразования [4]. Кинетическим [1, 5], а также методом ЭПР-спектроскопии с использованием спиновых ловушек [2, 6] показано, что в стадии генерирования радикалов принимает непосредственное участие виниловый мономер.

При изучении реакций термического разложения ЭОП подгруппы кремния в среде некоторых непредельных соединений обнаружено, что последние ускоряют разрыв кислород-кислородной связи пероксида [7]. При этом допускается на первой стадии образование комплекса ЭОП·олефин [8, 9].

В работах, касающихся полимеризации виниловых мономеров на системах алюминийалкил — ацильный пероксид [10, 11] или боралкил — ПТБ [12], авторы считают, что первичным актом взаимодействия является образование комплекса элементалкил-полярный виниловый мономер. Такой комплекс, реагируя с пероксидом, генерирует радикалы, инициирующие полимеризацию [10, 11]. Очевидно, образование радикалов в системах бор(алюминий)алкил — пероксид — виниловый мономер является сложным процессом.

Цель настоящей работы — исследование комплексообразования три-*n*-бутилбора (ТНББ) с ЭОП (аналогами ПТБ), ТНББ с мономерами винилового ряда и ЭОП с указанными мономерами для выявления путей образования свободных радикалов, ответственных за инициирование полимеризации.

Для решения поставленной задачи использовали методы калориметрии и УФ-спектроскопии. Исследования проводили при соотношении компонентов 1:1.

Органические растворители (пентан, гексан, бензол, толуол, хлороформ) очищали по общепринятым методикам [13]. Метилметакрилат (ММА), метилакрилат, винилацетат очищали от ингибиторов неоднократным воздействием 10%-ного раствора едкого натра, промывали водой до нейтральной реакции, сушили хлористым кальцием. MMA разгоняли при пониженном давлении, собирая фракцию с т. кип. 25° при 3 кПа; метилакрилат и винилацетат разгоняли при атмосферном давлении..

Таблица 1
Значения энтальпий смешения пероксидов с ТНББ и максимумов
полос поглощения смесей в УФ-спектрах

Пероксид	$-\Delta H$, кДж на 1 моль компонента (25°)	λ , нм (20°)	
		пероксида	смеси пероксида с ТНББ
ПТБ	14	220	—
ТБМК	27	240	Плечо, 283
ТБФК	19	—	—
ТБФГ	19	270	Плечо, 283
ТБФО	235	250	Реагируют
ТБФС	61	275	»

Стирол обрабатывали 5%-ным раствором едкого натра, затем 3%-ным раствором серной кислоты, промывали водой до нейтральной реакции, сушили хлористым кальцием и разгоняли при пониженном давлении, собирая фракцию с т. кип. 50° 1,86 кПа. Использованные в работе пероксиды синтезировали по методикам следующих работ: ПТБ — [14], *трет*-бутилперокситриметилкремний (ТБМК) и *трет*-бутилперокситрифенилкремний (ТБФК) — [15], *трет*-бутилперокситрифенилолово (ТБФО) и *трет*-бутилперокситрифенилгерманий (ТБФГ) — [16], *трет*-бутилперокситетрафенилсульфурьму (ТБФС) — [17]. Пероксиды анализировали иодометрически; чистота их составила 99,5–99,7%. ТНББ получали по методу [18].

Энтальпии смешения определяли в адиабатическом калориметре с погрешностью 1–2% по методике, описанной в работе [19]. Смешение компонентов осуществляли в стеклянной вакуумированной ампуле при переворачивании калориметра, при этом разбивалась ампула с одним из компонентов. Электронные спектры поглощения КПЗ растворов пероксидов с ТНББ изучали на приборе «Specord VU-VIS» в области 220–350 нм в термостатированной кварцевой кювете с длиной поглощающего слоя 1 см, охлаждаемой до нужной температуры парами жидкого азота. Концентрации пероксидов варьировали в интервале $5 \cdot 10^{-3}$ – $15 \cdot 10^{-2}$ моль/л; концентрация боралкила составила $4 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Результаты по исследованию комплексообразования в системе ЭОП — боралкил представлены в табл. 1. Известно, что отрицательные значения энтальпий смешения свидетельствуют об образовании донорно-акцепторной связи между атомом бора и соответствующим лигандом [9].

Из данных табл. 1 видно, что введение гетероатома в молекулу органического пероксида повышает активность последнего по отношению к

ТНББ. Это согласуется с результатами по инициирующей активности композиций ЭОП – боралкил по сравнению с системой ПТБ – триалкилбор при полимеризации виниловых мономеров [3]. Кроме того, обращает на себя внимание резкое возрастание энタルпии смешения оловоорганического пероксида с ТНББ по сравнению с кремниевым и германиевым аналогами (табл. 1).

Ранее замечена симбатность между величиной донорно-акцепторного взаимодействия и силой донора: чем больше сила донора, тем выше абсолютное значение энталпии его смешения с боралкилом. Электронодонорная способность ЭОП группы IVB с ростом атомного номера элемента увеличивается вследствие ослабления ($p - d$)_π-сопряжения гетероатома с пероксидным кислородом [8, 20]. Это и приводит к усилению координационной и реакционной способности пероксида олова в сравнении с соответствующими пероксидами кремния и германия по отношению к ТНББ.

Замена фенильных радикалов в молекуле ТБФК на метильные способствует возрастанию энталпии смешения ТБМК с ТНББ от 19 до 27 кДж/моль (табл. 1). Последнее обусловлено тем, что основность пероксидных соединений, содержащих алкильные радикалы у гетероатома, выше основности фенилсодержащих пероксидов вследствие значительного отрицательного индукционного эффекта фенильных групп, приводящего к уменьшению электронодонорных свойств группы Ph₃Si по сравнению с электронодонорными свойствами группы Me₃Si [20]. Эти данные согласуются с результатами работы [4] по определению констант комплексообразования указанных кремнийорганических пероксидов с ТНББ.

Одновременно с термохимическими были проведены УФ-спектроскопические исследования взаимодействия в системах ЭОП – ТНББ.

Одним из критериев наличия комплекса донорно-акцепторного типа в изучаемых системах является появление в УФ-спектре новой полосы, отсутствующей в спектрах индивидуальных соединений, причем интенсивность этой полосы с понижением температуры возрастает. При добавлении ТНББ к раствору ТБМК или ТБФГ в пентане при комнатной температуре в УФ-спектре появляется слабое плечо при 283 нм. При понижении температуры кюветы до -70° интенсивность этого плеча возрастает в несколько раз на фоне общего понижения уровня поглощения индивидуальных веществ (табл. 1). При повышении температуры кюветы до комнатной интенсивность поглощения плеча вновь понижается до прежнего уровня. Запись спектра смеси соединений через трое суток показывает неизменность поглощения при 283 нм с течением времени. Полученные данные свидетельствуют об отсутствии химического взаимодействия между ТНББ и указанными пероксидами и позволяют отнести наблюдаемое поглощение к поглощению образующегося в растворе комплекса донорно-акцепторного типа между ТНББ и ЭОП кремния или германия. Однако обработать экспериментальные данные по оптической плотности полосы поглощения для разных концентраций пероксида и постоянной концентрации боралкила по уравнению Бенеши [21] не представилось возможным вследствие отрицательного значения интерцепта, что указывает на наличие в системе слабых комплексов [22]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что образующийся между ТНББ и ЭОП комплекс слабый и зафиксировать его удается лишь качественно.

При смешении ТНББ с пероксидами олова или сурьмы наблюдается смещение граничного поглощения в более коротковолновую область по сравнению с поглощением индивидуального пероксида. Эти данные свидетельствуют об уменьшении концентрации пероксида с течением времени вследствие протекания реакций с боралкилом. Образование комплекса между ТНББ и оловоорганическим пероксидом не удалось зафиксировать и ранее методом ИК-спектроскопии [23].

При смешении ТНББ с ПТБ никаких видимых изменений в спектре ПТБ не происходит.

Таким образом, тремя независимыми методами калориметрическим, ИК- [4, 23] и УФ-спектроскопическими показано, что боралкилы с пероксидами трет-бутила, кремния и германия образуют слабые комплексы

Таблица 2

Значения энタルпий смешения виниловых мономеров с ЭОП, ЭОП группы IV и ТНББ в соотношении 1 : 1 при 25°

Виниловый мономер	ΔH, кДж на 1 моль компонента			
	ПТБ	ТБМК	ТБФГ	ТНББ
MMA	0,88	0,84	3,50	1,80
Метилакрилат	1,00	—	—	—
Винилацетат	0,71	1,40	0,96	-0,84
Стирол	—	—	1,00	—

донорно-акцепторного типа, в то время как с пероксидами олова и сурьмы происходит непосредственное взаимодействие с образованием свободных радикалов.

Комплексообразование в системах ЭОП – мономер и ТНББ – мономер исследовали с привлечением метода калориметрии (табл. 2).

Положительные значения энталпий смешения указывают на практическое отсутствие координационных взаимодействий [24] в системах ЭОП – мономер и ТНББ – мономер. Известны системы боралкил – электронодонор, в которых по калориметрическим данным, не наблюдается образования координационных соединений, так как акцепторные свойства органических соединений бора проявляются лишь по отношению к веществам, имеющим высокие значения донорных чисел [25].

Из калориметрических данных, представленных в табл. 1 и 2, следует, что взаимодействие ЭОП с боралкилом является определяющим по сравнению с взаимодействием ЭОП с мономером или алкила бора с мономером. Это позволяет нам утверждать, что генерирование радикалов в системах ЭОП – боралкил – мономер осуществляется за счет взаимодействия комплекса ЭОП·триалкилбор с виниловым мономером.

В работах [3, 26] показано, что полимеризация виниловых мономеров, инициирования композициями ЭОП – боралкил, характеризуется низкими значениями суммарных энергий активации процесса (20–45 кДж/моль) в отличие от традиционного пероксидного инициирования (80 кДж/моль). Суммарные энергии активации полимеризации $E_{\text{пп}}$ выражаются уравнением [27]

$$E_{\text{пп}} = E_p + E_n / 2 - E_o / 2$$

Нам представляется, что комплексообразование приводит к понижению $E_{\text{пп}}$. Это объясняется тем, что при образовании донорно-акцепторных связей с участием молекулы боралкила происходит перестройка атома бора из sp^3 -гибридного состояния в состояние sp^2 -гибридизации, что требует энергетических затрат не менее 55 кДж/моль [28] и реализуется лишь при достаточно больших энергиях взаимодействий [25]. Акцепторная способность атома бора зависит не только от природы борсодержащего соединения, но и от донорных свойств второго компонента.

Как следует из уравнения [21], $\Delta H_{\text{см}} = \Delta H_{\text{ад}}(1 - \sqrt{1/K_p})$, энталпия образования комплекса $\Delta H_{\text{ад}}$ между боралкилом и изученными пероксидами кремния и германия (табл. 1) превосходит по абсолютной величине энталпии смешения $\Delta H_{\text{см}}$ названных компонентов. Константы равновесия комплексообразования ТНББ с ТБМК и ТБФГ определены в рабо-

те [6] и составляют величины, соответственно равные 1,160 и 0,460 л/моль. Для таких значений констант $\Delta H_{\text{ад}}$ в несколько раз превышает значение $\Delta H_{\text{см}}$ и равна 40–60 кДж/моль, что приводит к понижению $E_{\text{пм}}$. Значения $E_{\text{пм}}$, вычисленные с учетом энталпий комплексообразования, хорошо согласуются с величинами $E_{\text{пм}}$, рассчитанными по уравнению Аррениуса [3, 26].

ЛИТЕРАТУРА

- Разуваев Г. А., Додонов В. А., Иванова Ю. А. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 250. № 1. С. 119.
- Додонов В. А., Гришин Д. Ф., Черкасов В. К., Разуваев Г. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 451.
- Разуваев Г. А., Додонов В. А., Аксенова И. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 1. С. 66.
- Додонов В. А., Морозов О. С., Гришин Д. Ф., Лютин Е. Г., Вышинский Н. Н. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. № 5. С. 1123.
- Додонов В. А., Аксенова И. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 424.
- Разуваев Г. А., Додонов В. А., Гришин Д. Ф., Черкасов В. К. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 253. № 11. С. 113.
- Александров Ю. А., Горбатов В. В., Цветков В. Г., Яблокова Н. В. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 234. № 4. С. 826.
- Александров Ю. А., Цветков В. Г., Горбатов В. В., Яблокова Н. В. // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 5. С. 1134.
- Александров Ю. А., Горбатов В. В., Цветков В. Г., Яблокова Н. В. // Журн. общ. химии. 1978. Т. 44. № 4. С. 933.
- Миловская Е. Б., Замойская Л. В., Конн Е. Л. // Успехи химии. 1969. Т. 38. № 5. С. 928.
- Замойская Л. В., Виноградова С. И., Миловская Е. Б. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 7. С. 1484.
- Abuin E., Cornejo J., Lissi E. A. // Europ. Polymer J. 1975. V. 11. № 11. P. 779.
- Вайбергер А., Проскауэр Д., Ридик Дж., Тунг Э. Органические растворители. М., 1958. 518 с.
- Milas N. A., Surgenor D. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1949. V. 68. № 2. P. 205.
- Vinzel E., Davies A. G. // J. Chem. Soc. 1958. № 4. P. 1550.
- Кочешков К. А., Землянский Н. Н. Методы элементоорганической химии. Германь, олово, свинец. М., 1968. 704 с.
- Разуваев Г. А., Зиновьевна Т. И., Брилкина Т. Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. № 9. С. 2007.
- Несмеянов А. Н., Соколик Р. А. Методы элементоорганической химии. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий. М., 1964. 499 с.
- Цветков В. Г., Куприянов В. Ф., Рабинович И. Б. // Тр. по химии и хим. технологии. Вып. 1(36). Горький, 1974. С. 83.
- Хоршев С. Я., Скобелева С. Е., Егорочкин А. Н. // Журн. общ. химии. 1977. Т. 47. № 6. С. 1357.
- Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П. Донорно-акцепторная связь. М., 1973. 397 с.
- Седельникова В. Н., Лопатин М. А., Сенников П. Г., Шикова О. Б., Терман Л. М. // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. № 7. С. 1579.
- Додонов В. А., Гришин Д. Ф., Морозов О. С., Черкасов В. К. // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. № 1. С. 71.
- Цветков В. Г., Алясов В. Н., Александров Ю. А., Масленников В. П., Балакшина Н. В., Козырkin Б. И. // Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. № 11. С. 2406.
- Цветков В. Г., Алясов В. Н., Масленников В. П., Александров Ю. А. Координационная химия. 1985. Т. 11. № 11. С. 1497.
- Додонов В. А., Семенычева Л. Л., Горшкова М. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 2. С. 101.
- Оудиан Дж. Основы химии и полимеров. М., 1974. 223 с.
- Armstrong D. R., Perkins P. G. // J. Chem. Soc. A. 1969. № 9. P. 1044.

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

Поступила в редакцию:
19.III.1987