

10. Chojnowski J., Mazurek M. // Makromolek. Chem. 1975. V. 176. № 10. S. 2999.
11. Grubb W. T., Osthoff R. C. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 6. P. 1405.
12. Киреев В. А. Курс физической химии. М., 1975. С. 88.
13. Birkofier L., Ritter A., Dickopp H. // Chem. Ber. 1963. V. 96. № 5. S. 1473.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
26.02.90

УДК 541.64:547.538.141

© 1990 г. Е. В. Глазунова, Э. В. Кристальний,
А. А. Арест-Якубович

**ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ГИДРОЛИЗА
bis-(МЕТОКСИЭТОКСИ)АЛЮМОГИДРИДА НАТРИЯ
(«СИНГИДРИДА») НА ЕГО АКТИВНОСТЬ
В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА**

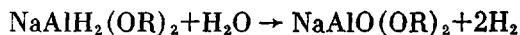
Исследована полимеризация стирола под действием *bis*-(2-метоксиэтокси)алюмогидрида натрия, подвергнутого предварительному гидролизу в контролируемых условиях. Показано, что суммарная скорость полимеризации возрастает до степени замещения гидридного водорода 70–75%, после чего резко падает вплоть до полной потери активности при 100%-ном гидролизе.

В последнее время в препаративной органической химии широкое распространение в качестве восстановителя получил *bis*-(2-метоксиэтокси)-алюмогидрид натрия, $\text{NaAlH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ («сингидрид» – СГ), который в отличие от большинства обычных натрийорганических соединений хорошо растворим в углеводородных растворителях [1]. О его использовании в качестве инициатора полимеризации винильных мономеров имеются лишь отдельные сообщения [1]; в патенте [2] отмечено, что частичный гидролиз СГ повышает его инициирующую способность.

В связи с отсутствием в литературе количественных данных мы исследовали полимеризацию стирола под действием СГ, подвергнутого предварительному гидролизу в контролируемых условиях.

Работу проводили в вакуумированной цельнопаянной стеклянной аппаратуре; кинетику полимеризации исследовали дилатометрическим методом; молекулярную массу полимеров определяли методом ГПХ. Методики проведения опытов, очистки мономера и растворителей описаны ранее [3].

Исходный СГ в виде 70%-ного раствора в толуоле получали действием метилцеллозольва на алюмогидрид натрия [4]. Гидролиз проводили действием измеренных количеств воды в толуольном растворе с периодическим удалением выделяющегося водорода. Степень замещения водорода (степень гидролиза) рассчитывали в соответствии с приведенным в работе [1] стехиометрическим уравнением



Таким образом, 100%-ное замещение водорода достигается при мольном отношении $\text{H}_2\text{O} : \text{СГ} = 1 : 1$.

Проводили две серии опытов, результаты которых представлены в таблице. В серии 1 использовали непосредственно гидролизованный СГ, в серии 2 – смеси исходного СГ с аллоксинатрийалюмоксаном (получен при 100%-ном гидролизе СГ) при том же суммарном содержании гидридного водорода. Кинетические кривые имеют S-образную форму, характерную

Полимеризация стирола под действием сингидрида в толуоле при 30°
 (Исходные концентрации мономера 2 моль/л,
 инициатора – $(7-8) \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Способ активации сингидрида	Степень замещения водорода, мол. %	$\tau_{1/2}$, мин	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n
—	0	— *	—	—
2	25	515	33	2,1
1	50	47	17	2,7
2	50	59	30	2,3
1	70	4,5	104	3,3
2	75	10	129	2,7
1	100	— *	—	—

* Полное отсутствие реакции при выдержке до 15 ч при 30°.

для процессов с медленным инициированием. Можно полагать, что лимитирующей стадией является образование первичных комплексных карбанионных центров при присоединении гидридного водорода СГ к двойной связи стирола. Раздельное измерение скоростей инициирования и роста цепи пока не представляется возможным, и порядки этих реакций по инициатору пока не определены, поэтому для количественной оценки активности инициатора использовали время достижения 50%-ной конверсии $\tau_{1/2}$.

Как видно из таблицы, в обеих сериях суммарная скорость полимеризации с введением воды резко возрастает до степени замещения водорода 70–75%, после чего еще более резко падает вплоть до полной потери активности при 100%-ном гидролизе. Некоторое различие в активности инициаторов, полученных разными методами, может быть связано с погрешностями в дозировке малых количеств воды (влияние которых особенно велико из-за крайне резкого характера зависимости). В ТГФ при общем ускорении процесса наблюдается качественно аналогичная картина – от очень медленной реакции с чистым СГ ($\tau_{1/2} \approx 12$ ч) до быстрой полимеризации (в момент размораживания реакционной смеси) при степени гидролиза 50%.

Из таблицы следует, что полученные полимеры имеют весьма широкое для анионной полимеризации ММР. Это может быть связано как с медленным инициированием, так и с передачей цепи на толуол, возможность которой при анионной полимеризации стирола подтверждается последними работами [5]. Явная тенденция к повышению \bar{M}_n на инициаторах с высокой степенью замещения водорода может быть объяснена понижением общего количества активных центров в этих системах.

Природа ускоряющего влияния продуктов гидролиза пока неясна. Нелинейный характер возрастания скорости при увеличении степени гидролиза инициатора указывает на сложную природу эффекта. Подобное же активирующее влияние частичного гидролиза СГ на его способность к восстановлению алкилгалогенидов отмечали ранее [1]. По-видимому, для активации инициатора существенно присутствие алюмоксановой связи и гидридного водорода в одной и той же молекуле.

Подобные же частицы, по всей вероятности, образуются и в смесях СГ с аллоксинатрийалюмоксаном (серия 2) вследствие реакций диспропорционирования. Во всяком случае, действие алюмоксана, очевидно, нельзя объяснить простым эффектом сольватации, поскольку смеси СГ с алкилалюмоксаном (продукт гидролиза триизобутилалюминия) инициирующей способностью не обладают.

Для получения более полных данных о поведении СГ в полимеризации винильных мономеров необходимо раздельное изучение элементарных стадий процесса, в первую очередь инициирования или моделирующих его реакций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Strouf O., Casensky B., Kubanek V.* Sodium Dihydribis (2-methoxyethoxy)-aluminate. A Versatile Organometallic Hidride. Prague, 1985. 236 p.
2. *Kralicek Y., Kubanek V., Cetkovsky A., Casensky B.* Пат. 217226 ЧССР/РЖХим. 1986. 1C386II.
3. *Басова Р. В., Нахманович Б. И., Кристальныи Э. В., Арест-Якубович А. А.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 357.
4. *Цюмо С. Н., Ефимов Н. К., Горбунов А. И., Зубанов В. И., Чекмарева Л. П., Языненкова Е. П., Швец В. М.* // Хим. пром-сть. 1987. № 1. С. 15.
5. *Пакура Н. И., Рогожкина Е. Д., Поляков Д. К.* // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 1. С. 47.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
28.02.90

УДК 541(15+64):537.226

© 1990 г. В. К. Матвеев, Н. А. Смирнова, Л. Я. Мадорская,
Н. Н. Логинова, В. К. Милинчук

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОБЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА

Исследованы радиационные изменения диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости гомо- и сополимеров винилиденфторида, различающихся содержанием сомономера и строением основной цепи (разветвленностью). Установлено, что в исследуемых полимерах абсолютная величина максимума диэлектрических потерь и температура его проявления поникаются с увеличением содержания звеньев тетрафторэтилена и уменьшением степени разветвленности макромолекул полимеров. У облученных полимеров обнаружено проявление дополнятельного максимума диэлектрических потерь. Предполагается, что радиационные изменения $\tg \delta$ обусловлены радиационным сшиванием или деструкцией, протекающими с разными скоростями в аморфной и кристаллической фазах полимера.

Настоящая работа посвящена исследованию диэлектрических свойств гомо и сополимеров винилиденфторида (ВДФ) как после, так и в процессе воздействия на эти полимеры ионизирующего излучения.

Исследовали полученные сусpenзионной полимеризацией в неводных средах гомополимер ПВДФ-С [1] и ПВДФ-А – сополимер ВДФ с 2 мол. % гексафторацетона [2], а также полученные водно-эмulsionной полимеризацией гомополимер ПВДФ-Э [3] и сополимеры ВДФ с тетрафторэтиленом (ТФЭ): СП-І (5 мол. % ТФЭ), СП-ІІ (25 мол. % ТФЭ) и СП-ІІІ (50 мол. % ТФЭ, водно-дисперсионной полимеризации [4]).

Предварительное облучение проводили в вакууме при 293 К γ -источнике ^{60}Co с энергией 1,25 МэВ. Для измерений в процессе облучения образцов в вакууме ($\sim 1 \cdot 10^{-3}$ Па) при 293 К использовали электронный ускоритель РУП-300 с энергией 0,3 МэВ.

Тангенс угла диэлектрических потерь $\tg \delta$ и диэлектрическую проницаемость ϵ' образцов измеряли в интервале температур 200–380 К в диапазоне частот 0,2–1,5 кГц. Погрешность измерения $\tg \delta$ 15%, ϵ' 5%.