

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

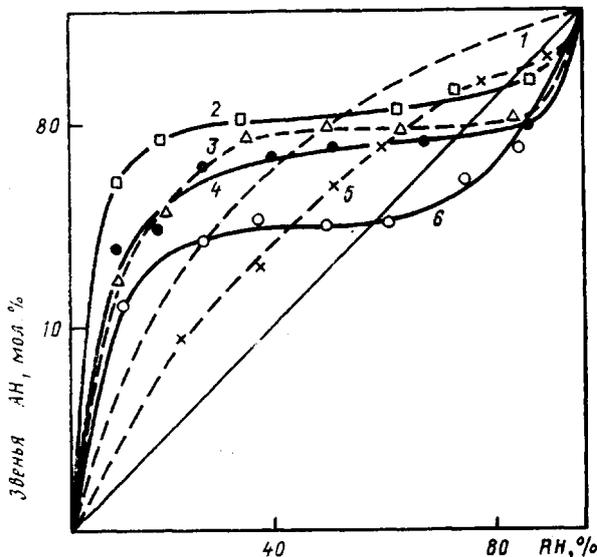
УДК 541.64:547.244

© 1991 г. Д. Ф. Гришин, В. А. Додонов, О. В. Золотова

СИСТЕМА ТРИАЛКИЛБОР — ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЙ ПЕРОКСИД КАК ИНИЦИАТОР И РЕГУЛЯТОР СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ И ДРУГИМИ ВИНИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ

Низкотемпературные радикальные иницирующие системы, включающие триизобутилбор (ТББ) и элементоорганический пероксид (ЭОП) [1, 2] оказывают заметное влияние на химический состав формирующихся макромолекул. Так, при исследовании сополимеризации акрилонитрила (АН) с винилацетатом (ВА) на этой системе установлено, что состав сополимера практически не зависит от состава мономерной смеси в интервале от 20 до 80 мол. % АН (рисунок).

Как видно из рисунка, в случае классического радикального инициатора (ДАК) при любом составе мономерной смеси сополимер обогащен АН как более активным мономером. При использовании элементооргани-



Влияние инициатора на зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси АН-ВА. Инициатор: 1- ДАК, 2- ТББ - ТБПГ, 3- ТББ - ТБПО, 4- ТББ - ТБПС, 5- ТББ - ПТВ, 6- ди-г-рег-бутилпероксидтрифенилсурьма. $T=293\text{ K}$

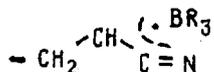
Значения эффективных относительных активностей АН и ВА при сополимеризации на различных инициаторах ($T = 293 \text{ K}$)

Мономер	Значения констант относительной активности при сополимеризации в присутствии				
	ДАК [4]	ТБВ — ПТВ	ТБВ — ТБПО	ТБВ — ТБПГ	ТБВ — ТБПС
АН	4,0	0,97	0,90	0,85	0,40
ВА	0,06	0,20	0,04	0,05	0,03

Примечание. Здесь и в подписи под рисунком: ПТВ — пероксид трет-бутида, ТБПО — трет-бутилпероксидтриэтилолово, ТБПГ — трет-бутилпероксидтриэтилгерманий, ТБПС — трет-бутилпероксидтетрафенилсурьма.

ческого инициатора кривая состава имеет S-образный характер. Этот факт, а также выравнивание относительных активностей мономеров вследствие уменьшения константы сополимеризации АН (таблица) по сравнению с литературными данными [3, 4] свидетельствуют в пользу чередования мономерных звеньев в сополимере [3].

Столь заметное влияние низких концентраций инициатора ($c_{\text{ТБВ}} = 8 \cdot 10^{-3}$, $c_{\text{ЭОП}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/моль мономерной смеси), как мы полагаем, вызвано координацией растущего макрорадикала с компонентами иницирующей системы. При этом активную роль должен играть ТБВ, имеющих вакантную орбиталь у атома бора. Координация последнего с растущим радикалом АН приводит к перераспределению электронной плотности и изменяет реакционную способность радикала



Аналогичное влияние элементоорганический инициатор ТБВ — ЭОП оказывает и на сополимеризацию АН с некоторыми другими виниловыми мономерами, например метилметакрилатом, метакриловой кислотой, винилхлоридом и винилиденхлоридом. Однако этот эффект выражен не столь заметно, как в случае сополимеризации с винилацетатом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Разуваев Г. А., Додонов В. А., Иванова Ю. А. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 250. № 1. С. 119.
2. Додонов В. А., Гришин Д. Ф., Черкасов В. К., Разуваев Г. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 451.
3. Кабанов В. А., Зубов В. П., Семчиков Ю. Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М., 1987. С. 256.
4. Энциклопедия полимеров. Т. 1. М., 1972. С. 1224.

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

Поступило в редакцию
27.02.91