

4. Сидорович А. В., Кувшинский Е. В. // Завод. лаб. 1959. Т. 25. С. 1124.
5. Прокопчук Н. Р., Коржавин Л. Н., Сидорович А. В., Милевская И. С., Баглагина Ю. Г., Котон М. М. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. № 1. С. 127.
6. Стадник В. П., Сидорович А. В., Кленкова Н. И., Кулакова О. М. // Химия древесины. 1976. № 6. С. 11.
7. Сидорович А. В., Михайлова Н. В., Баклагина Ю. Г., Котон М. М., Гусинская В. А., Ромашкова Т. В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 172.
8. Сидорович А. В., Баклагина Ю. Г., Михайлова Н. В., Прохорова Л. К., Щербакова Л. М., Котон М. М. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 10. С. 2096.
9. Лаврентьев В. К., Троицкая А. В., Коржавин Л. Н., Сидорович А. В., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 1007.
10. Сидорович А. В., Ефанова Н. В., Михайлова Н. В. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 238. № 5. С. 1120.

Институт высокомолекулярных соединений
Российской Академии наук,
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
22.07.91

УДК 541(49+515+64):547.321

© 1992 г. Д. Ф. Гришин, В. А. Додонов, Е. В. Бобина

КОМПЛЕКСНО-РАДИКАЛЬНАЯ (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА НА ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ИНИЦИATORAХ

Бинарный инициатор триизобутилбор – элементоорганический пероксид групп IV–V применен для гомо- и сополимеризации винилиденхлорида с акрилонитрилом, винилацетатом, стиролом и метилметакрилатом. Установлено, что компоненты инициатора: триалкилборан, а также элемент в пероксиде – оказывают непосредственное влияние на кинетические закономерности гомо- и сополимеризации, а также на зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси. Ход кривых состава и значения относительных активностей свидетельствуют о комплексно-радикальном характере сополимеризации.

Бинарные композиции на основе триалкилборанов (ТАБ) и элементоорганических пероксидов (ЭОП) являются эффективными низкотемпературными радикальными инициаторами полимеризации виниловых мономеров [1, 2]. Инициирующие системы такого типа чрезвычайно специфичны и избирательны по отношению к мономеру, который принимает непосредственное участие в стадии генерирования радикалов, ведущих полимеризацию [3]. Компоненты инициатора, ТАБ и ЭОП групп IV–V, содержат атомы элементов, имеющие вакантные *p*- и *d*-орбитали и, как слабые кислоты Льюиса, могут участвовать в стадии формирования макромолекул, изменения реакционную способность мономеров и радикалов роста.

Известно [4], что удобной моделью для исследования закономерностей комплексно-радикальной сополимеризации является винилиденхлорид (ВДХ). Нами изучено влияние температуры, мономера и ЭОП на закономерности гомо- и сополимеризации ВДХ на инициирующей системе ТББ – ЭОП. В качестве последних использовали *трет*-бутилперокситrimетилкремний (ТБПК), *трет*-бутилперокситриэтилгерманий (ТБПГ), *трет*-бутилперокситриэтилолово (ТБПО), *трет*-бутилперокситетрафенилсульфурму (ТБПС), ди-*трет*-бутилперокситрифенилсульфурму (ДПС), а также

Таблица 1

**Данные о кинетических закономерностях полимеризации ВДХ
на элементоорганических инициаторах**

Инициирующая система	Конверсия, % (за 24 ч)	T, °C	$r \cdot 10^4$, моль/л·с	E, кДж/моль
ТББ + ПТБ	1,0	20	—	
		31	0,13	211,0
		36	1,05	
		40,5	1,12	
ТББ + ПБ	4,5	20	0,91	
		26	1,07	16,3
		32	1,18	
		38	1,35	
ТББ + ТБПК	6,5	20	1,47	
		26	1,82	32,7
		31	2,66	
		37	2,80	
ТББ + ТБПГ	42,0	17,5	1,04	
		20	1,35	54,0
		26	2,32	
		30,5	2,85	
ТББ + ТБПО	72,5	17	1,48	
		20	—	26,4
		27	2,48	
		32	2,38	
ТББ + ТБПС	80,0	11	0,90	
		20	—	49,0
		28	3,72	
		38	5,52	
ТББ + ДПС	97,0	11	2,37	
		16,5	3,70	47,7
		20	—	

органические аналоги указанных пероксидов — пероксид *трет*-бутила (ПТБ) и бензоила (ПБ).

Физические константы используемых соединений соответствуют литературным данным. Кинетику (со)полимеризации исследовали весовым и дилатометрическим методами, концентрация инициатора от $1 \cdot 10^{-3}$ до $8 \cdot 10^{-3}$ моль/моль мономерной смеси. Состав сополимеров определяли по стандартным методикам [5], образцы очищали двукратным переосаждением и сушили до постоянной массы при пониженном давлении.

Данные о кинетике полимеризации ВДХ на системах триизобутилборан (ТББ) — ЭОП свидетельствуют о непосредственном влиянии элемента в пероксида на скорость полимеризации, конверсию, а также энергию активации процесса (табл. 1). Полученные результаты позволяют расположить ЭОП по инициирующей способности в следующий ряд: ДПС > ТБПС > ТБПО > ТБПГ > ТБПК > ПБ > ПТБ.

Эти данные хорошо согласуются с литературными сведениями о полимеризации винилхлорида на указанных системах [6], а также о закономерностях радикалообразования при взаимодействии ТАБ с ЭОП [3, 7].

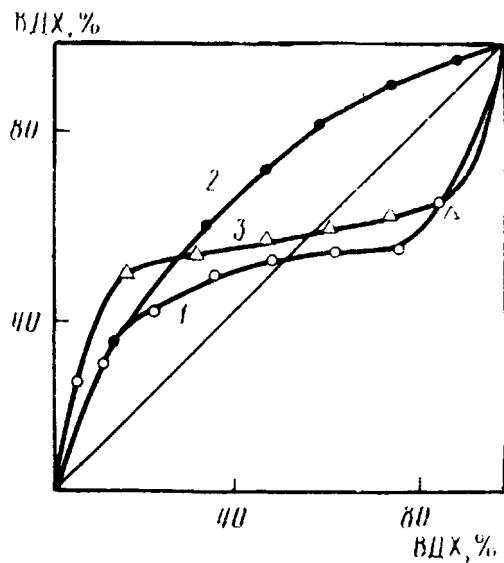


Рис. 1. Влияние инициатора на зависимость состава сополимеров ВДХ с ВА (1, 2) и АН (3) от состава мономерной смеси. Инициатор ТББ - ДПС (1, 3) и ДАК (2)

Из всех изученных пероксидов ди-*тет*-бутилперокситрифенилсульфурма в композиции с ТББ наиболее эффективна при полимеризации ВДХ. Именно эта система была использована для изучения закономерностей сополимеризации ВДХ с некоторыми виниловыми мономерами: акрилонитрилом (АН), винилацетатом (ВА), стиролом и ММА.

На рис. 1 приведены кривые состава сополимера ВА - ВДХ в случае классического радикального инициатора - ДАК и комплексного металлоорганического инициатора ТББ - ДПС, использованного нами. В соответствии с литературными данными [8], а также результатами расчет относительных активностей по схеме Q и e ($r_{\text{VDX}}=3,8$ и $r_{\text{VA}}=0,05$) сополимер ВА - ВДХ при любом составе мономерной смеси обогащен ВДХ, как более «активным» мономером. При использовании инициатора ТББ - ДПС кривая состава имеет S-образный характер. Кроме того, как следует из рисунка, при содержании ВА от 20 до 70 мол.% в мономерной смеси состав сополимера практически не зависит от состава мономерной смеси. Рассчитанные значения r_1 и r_2 свидетельствуют о выравнивании относительных активностей мономеров, что должно приводить к синтезу композиционно однородного полимера [4].

Таблица 2

Влияние инициатора на значения относительных активностей ВДХ и сомономеров

Сомономер	ТББ - ДПС		ДАК	
	r_{VDX}	r_2	r_{VDX}	r_1
ВАЦ	0,20	0,12	3,6	0,03
АН	0,14	0,12	0,37	0,91
ММА	0,06	1,04	0,50	2,50
Стирол	0,03	1,02	0,08	1,85

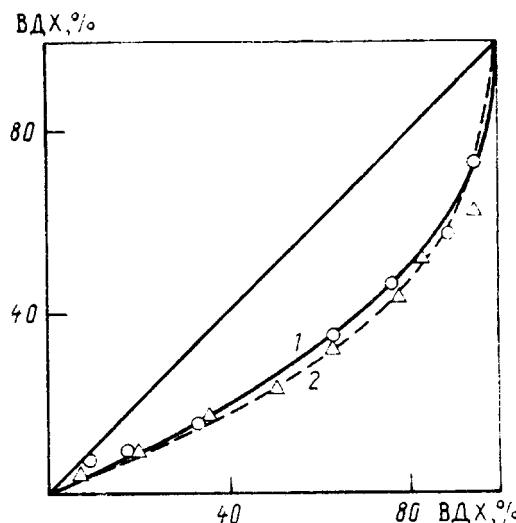


Рис. 2. Зависимость состава сополимеров ВДХ со стиролом (1) и ММА (2) от состава мономерной смеси. Инициатор ТББ – ДПС

Аналогичные закономерности обнаружены нами и в случае сополимеризации ВДХ с АН (рис. 1, табл. 2). Эффективные значения констант сополимеризации этой мономерной пары при использовании элементоорганического инициатора и ДАК существенно различаются между собой. Как и для сополимера ВДХ – ВА, на кривой состава прослеживается прямолинейный участок, где состав сополимера не зависит от состава мономерной смеси.

Таким образом, и в случае сополимеризации ВДХ с АН, и при сополимеризации ВДХ с ВАЦ наблюдается эффект влияния инициатора на состав сополимера.

Влияние инициатора на состав сополимеров ВДХ – ММА и ВДХ – стирол (рис. 2) выражено не столь явно. На всей кривой состава ВДХ в сополимере меньше, чем в мономерной смеси. Однако и в этом случае эффективные значения относительных активностей мономеров заметно отличаются от литературных данных [8] (табл. 2).

Обнаруженное влияние низких концентраций инициатора на состав сополимера, на наш взгляд, связано с координацией компонентов инициатора с растущим макрорадикалом [9]. Вместе с тем не исключено координационное взаимодействие бинарного инициатора с исходными мономерами [4]. Существенные различия во влиянии данной инициирующей системы на состав сополимера ВДХ в случае ММА и стирола, с одной стороны, и АН и ВАЦ – с другой, объясняется различием в характере комплексообразования между компонентами элементоорганического инициатора как акцепторами электронной плотности и указанными мономерами или соответствующими радикалами роста.

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., Семенычева Л. Л., Горшкова М. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 2. С. 101.
3. Додонов В. А., Гришин Д. Ф., Морозов О. С., Черкасов В. К. // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. № 1. С. 71.

4. Кабанов В. А., Зубов В. П., Семчиков Ю. Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М., 1987. С. 256.
5. Анализ полимеризационных пластмасс. Л., 1988. С. 304.
6. Додонов В. А., Семенычева Л. Л., Сазонова Е. В., Иванова Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 4. С. 235.
7. Разуваев Г. А., Додонов В. А., Гришин Д. Ф., Черкасов В. К. // Докл. АН ССР. 1980. Т. 253. № 1. С. 113.
8. Энциклопедия полимеров. Т. 1. М., 1972. С. 1224.
9. Додонов В. А., Чиняева О. Ю., Гришин Д. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 6. С. 470.

Нижегородский государственный
университет им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
25.07.91

УДК 541.64:547(315+253.3)

© 1992 г. Р. В. Басова, Е. В. Глазунова, И. В. Золотарева,
В. Л. Золотарев, В. С. Глуховской, Г. А. Кулакова,
А. А. Арест-Якубович

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ НАТРИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В УГЛЕВОДОРОДНОЙ СРЕДЕ

Найдено, что при полимеризации бутадиена с натриевыми инициаторами в углеводородной среде интенсивность передачи цепи на растворитель (толуол) падает при снижении концентрации активных центров; скорость полимеризации пропорциональна концентрации инициатора. Высказано предположение об участии в процессе ассоциированных форм активных центров.

Полимеризация бутадиена под действием натрийсодержащих инициаторов в углеводородных растворителях был посвящен в последнее время ряд сообщений [1–3]. Однако практически во всех случаях использовались дополнительные агенты, стабилизирующие натриевые активные центры,— электронодоноры либо металлоорганические комплексообразователи (алюминийалкилы или аллоксиды лития). Полимеризация в отсутствие стабилизирующих добавок ранее лишь кратко упоминалась в контексте реакций передачи цепи на растворитель [2, 4]. В настоящей работе приводятся более полные сведения об этом процессе.

Методики очистки реагентов, проведения опытов и определения молекулярно-массовых характеристик полимеров методом ГПХ описаны ранее [1, 5]. В работе использовали модельный натрийорганический инициатор, синтезированный по описанной ранее методике [2] в среде толуола, либо инициатор аналогичного типа, полученный в гептане. Все опыты проводили при 30°.

Ранее было показано, что полимеризация бутадиена под действием натриевых инициаторов в среде толуола характеризуется очень интенсивной передачей цепи на растворитель [1]. При последующем исследовании этого явления было обнаружено, что относительная интенсивность передачи цепи, а следовательно, и молекулярная масса образующихся полимеров, в значительной мере зависят от концентрации инициатора. Соответствующие данные представлены в таблице. Приведенные значения отношения констант передачи и роста цепи k_p/k_t рассчитаны из ве-