

зуются недостатком кислорода и наличием ионов Mn^{2+} . Кристаллическая решетка этих соединений имеет моноклинную симметрию [9].

В соединениях с $\lambda > 0$ присутствуют катионные вакансии и ионы Mn^{4+} . Величина и тип искажения приведенной перовскитной ячейки этих соединений зависят от содержания в них ионов Mn^{4+} [12, 13]. Кристаллическая решетка соединений с $0 < \lambda < 0,11$ характеризуется орторомбической, а соединений с $\lambda > 0,11$ — ромбоэдрической симметрией.

Высококислородная граница равновесной диаграммы состояний манганита лантана не определена. Максимальное количество ионов Mn^{4+} , равное 40%, получено в соединении, синтезированном при $132 \cdot 10^5$ Па O_2 и температуре 873 К [10].

Из приведенной диаграммы видно, что внутри области гомогенности $LaMnO_{2+\lambda}$ при переходе от низкокислородной к высококислородной границе явно проявляется тенденция к уменьшению угла наклона изоконцентрационных линий, т. е. к уменьшению парциальной мольной энтальпии кислорода $\Delta \bar{H}_{O_2} = R \frac{\partial (\ln P_{O_2})}{\partial (1/T)}$, что также указывает на образование катионных вакансий при растворении кислорода выше стехиометрического значения ($\lambda = 0$) [5, 14].

ЛИТЕРАТУРА

1. Нагаев Э. Л. Физика магнитных полупроводников.— М., 1979.
2. Jонкер Г. Н., Von Santen J. Н.— Physica, 1950, v. 16, p. 337.
3. Гудинаф Дж. и др.— В сб.: Теория ферромагнитных металлов и сплавов / Под ред. С. В. Вонсовского. М., 1963, с. 161.
4. Сирота Н. Н. и др.— В сб.: Свойства и структура газов, жидкостей и твердых тел / Отв. ред. М. С. Цедрик. Минск, 1974, с. 11.
5. Левин Б. Е. и др. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов.— М., 1979.
6. Прокудина С. А. и др.— Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1974, т. 10, с. 488.
7. Рубинчик Я. С. и др.— Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1978, т. 14, с. 1493.
8. Воробьев Ю. П. и др.— Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1979, т. 15, с. 1449.
9. Kamata K. et al.— Mater. Res. Bul., 1979, v. 13, p. 49.
10. Toffield B. C., Scott W. R.— J. Solid State Chem., 1974, v. 10, p. 183.
11. Wold A., Arnett R. J.— J. Phys. Chem. Solids, 1954, v. 9, p. 176.
12. Yaker H. L.— Acta cryst., 1955, v. 8, p. 394.
13. Сирота Н. Н. и др.— В сб.: Физические свойства газов и твердых тел / Под ред. А. С. Микулича. Минск, 1978, с. 79.
14. Третьяков Ю. Д.— Вестн. Моск. ун-та, 1970, № 2, с. 216.

Поступила в редакцию
16.04.81.

Ин-т физики твердого тела
и полупроводников АН БССР

УДК 541.(64+49)+541.15

Т. С. ПРИТЫЦКАЯ, Е. С. ВАСИЛЕВСКИЙ,
В. Г. ШЛЫК, В. П. МАРДЫКИН

АЛЬТЕРНАНТНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ В ПРИСУТСТВИИ $(C_6H_{11})AlBr_2 \cdot Et_2O$ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Ранее нами была показана эффективность использования диэтилэфиратов циклогексильных соединений алюминия (ЦГСА) в качестве комплексообразователей при получении альтернатных сополимеров стирола (Ст) с метилметакрилатом (ММА) [1]. В работе [2], посвященной изучению механизма «чередующейся» сополимеризации бутилметакрилата с 2,3-диметилбутадиеном в присутствии комплексообразователей ($ZnCl_2$; Et_2AlCl), замечено, что при медленном размораживании системы, предварительно облученной при $-196^\circ C$ на ^{60}Co -источнике, в некоторых случаях конверсия достигала 100%.

С учетом этих данных с целью интенсификации процесса сополимеризации Ст с ММА в присутствии ЦГСА нами изучено влияние γ -облучения на выход и характеристическую вязкость сополимера. Как оказалось, γ -излучение весьма эффективно промотирует сополимеризацию. Так, при ведении процесса в толуоле ($[Ст] = [ММА] = 1,5$ г-моль/л

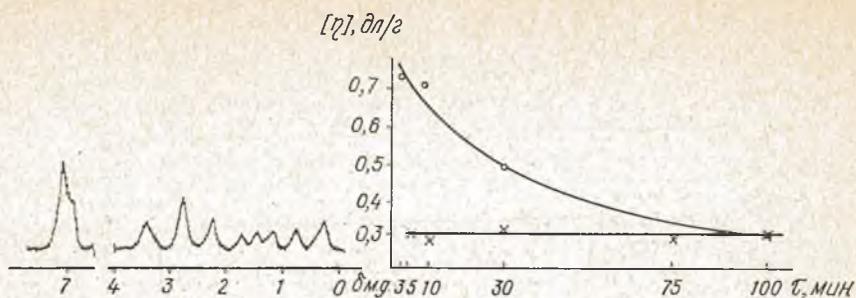


Рис. 1. ПМР-спектр сополимера стирола с метилметакрилатом, полученного в присутствии $(C_6H_{11})AlBr_2 \cdot Et_2O$ под воздействием γ -излучения

Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости сополимера от времени нахождения системы под облучением: время полимеризации равно времени облучения (нижняя кривая), постоянно (2 ч) (верхняя кривая)

$[ЦГСА]=0,77$ г-моль/л) при $20^\circ C$ в течение 2 ч конверсия достигает 30 %, в то время как под облучением (поглощенная доза 0,3 Мрад) — 100 %. Относительное содержание гомополимеров в продукте, полученном под облучением, не выше, чем в случае без облучения. Выделенный сополимер обладает «чередующейся» структурой, о чем свидетельствует его ПМР-спектр (рис. 1). ПМР-спектр альтернантного сополимера Ст с ММА имеет характерные отличия от спектра статистического сополимера [3]. Так, в спектре сополимера с регулярным чередованием звеньев отсутствует диамагнитный сдвиг орто-протонов фенильной группы, резонанс метокси-протонов проявляется как три четко разделенных пика, сигналы метиновых и метиленовых протонов сгруппированы в три мультиплета, сигналы α -метиловых протонов присутствуют в спектре в виде двух пиков, и, вместе с тем, отношение интенсивностей фенильных протонов к интенсивностям протонов α -метиловой и метоксильной групп, равное 5:3, свидетельствует об отношении звеньев стирола и метилметакрилата в сополимере 1 : 1.

Таблица 1

Альтернантная сополимеризация стирола с метилметакрилатом в присутствии $(C_6H_{11})AlBr_2 \cdot Et_2O$ под воздействием γ -излучения*

| Система | Доза облучения, Мрад | Конверсия, % | Выход СПМ, % |
|-----------|----------------------|--------------|--------------|
| КО—ММА—Ст | — | 31,5 | 26,8 |
| КО—ММА—Ст | 0,0095 | 44,2 | 41,5 |
| КО—ММА—Ст | 0,0318 | 63,6 | 57,2 |
| КО—ММА—Ст | 0,0954 | 100,0 | 94,7 |
| КО—ММА—Ст | 0,3180 | 100,0 | 93,5 |
| ММА—Ст | 0,3180 | — | — |

* $[Ст] : [ММА] : [КО] = 2 : 2 : 1$; $[КО] = 0,77$ г-моль/л; растворитель — толуол; температура $-20^\circ C$; время полимеризации — 2 ч; мощность дозы — 53 рад/с.

Изучение зависимости конверсии и выхода сополимера от дозы облучения при постоянном времени полимеризации (табл. 1) и при времени полимеризации, равном времени облучения (табл. 2), показало, что количественная конверсия достигается за 30 мин при поглощенной дозе 0,1 Мрад. Следует отметить, что при проведении сополимеризации Ст с ММА в указанных концентрационных условиях под облучением без комплексобразователя нам не удалось выделить сколько-нибудь

значительного количества полимера даже в тех случаях, когда поглощенная доза трехкратно превышала дозу, оптимальную для сополимеризации в присутствии $(C_6H_{11})AlBr_2 \cdot Et_2O$. Примечательно, что процесс сополимеризации не ускоряется также, если предварительно облучать диэтилэфират ЦГСА или его смесь с ММА; эффект имеет место лишь при облучении реакционной смеси. Полученные данные позволяют сделать предположение о механизме активации процесса γ -облучением. Влияние γ -излучения, очевидно, связано не с модификацией алюминий-органического комплексобразователя, а с активирующим воздействием излучения на комплекс ММА-КО, в результате которого ускоряется процесс генерирования активных центров. Характеристическая вязкость сополимеров, полученных под облучением, значительно ниже, чем в случае без облучения. Причем, монотонное увеличение наблюдаемой величины характеристической вязкости с уменьшением времени нахождения системы под облучением при постоянном времени полимеризации свидетельствует о том, что после прекращения действия излучения полимеризация протекает в режиме, характерном для случая без облучения (рис. 2).

Результаты проведенного исследования позволяют заключить, что использование диэтилэфирата циклогексилалюминийдидбромида совместно с γ -излучением при «чередующейся» сополимеризации стирола с метилметакрилатом является одним из наиболее эффективных и удобных способов получения «чередующихся» сополимеров.

Экспериментальная часть

Все исследования проводились в атмосфере сухого аргона. Реагенты очищали по общепринятым методикам и перегоняли над Na или CaH_2 непосредственно перед использованием. Чистота исходных веществ контролировалась с помощью ГЖХ. Диэтилэфират циклогексилалюминийдидбромида синтезировали согласно [4]. Сополимеризацию проводили в стеклянных колбах, дозируя реагенты с помощью пипетки в токе аргона в следующей последовательности: толуольный раствор ЦГСА, ММА, Ст. Смесь облучали на установке ЛМБ- γ -1М с ^{137}Cs -источником. Мощность дозы, определенная ферросульфатным дозиметром [5], составила 53 рад/с. Полимеризацию прекращали добавлением метанола, подкисленного соляной кислотой. Полученный сополимер отделяли от гомополимеров последовательным кипячением в циклогексане и ацетонитриле. Характеристическую вязкость определяли с помощью вискозиметра Уббеллоде в толуоле при 20 °С. Спектры ПМР записывались на спектрометре VarianHA-100 в растворе CCl_4 (5—10 %), в качестве внутреннего стандарта применялся ТМС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мардыкин В. П., Притыцкая Т. С., Гапоник П. Н. А. с. 552331 (СССР). Способ получения чередующихся сополимеров.— Оpubл. в БИ, 1977, № 12.
2. Георгиев Г. С., Аполлонова Н. П., Голубев В. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А.— Высокомолек. соед., 1973, т. 15 А, с. 2714.
3. Niigoka M., Yabuuchi H., Iseki J., Nakai Y.— J. Polym. Sci., 1968, т. А-1, 6, с. 1381.
4. Мардыкин В. П., Притыцкая Т. С.— ЖОХ, 1976, т. 46, с. 1085.
5. Пикаев А. К. Дозиметрия в радиационной химии.— М., 1975, с. 310.

Поступила в редакцию
08.12.80.

Лаборатория органического синтеза
НИИ ФХП

Таблица 2

Альтернативная сополимеризация стирола с метилметакрилатом в присутствии $(C_6H_{11})AlBr_2 \cdot Et_2O$ под воздействием γ -излучения (время полимеризации равно времени облучения) *

| Время, мин | Доза облучения, Мрад | Конверсия, % | Выход СПМ, % |
|------------|----------------------|--------------|--------------|
| 5 | 0,0159 | 25,7 | 23,2 |
| 10 | 0,0318 | 37,8 | 32,9 |
| 30 | 0,0954 | 97,3 | 86,9 |
| 75 | 0,2385 | 100,0 | 85,7 |
| 100 | 0,3180 | 100,0 | 93,5 |

* Условия таблицы 1; [КО] = 0,68 г-моль/л.