

УДК 541.64 : 542.952

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РАСПАД ОРГАНИЧЕСКИХ И ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ В ПРИСУТСТВИИ ЭЛЕКТРОНОДОНОРОВ И ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРОВ

Яблкова Н. В., Александров Ю. А.

Обсуждены основные характеристики (кинетика и механизм) радикального распада органических и элементоорганических пероксидов в присутствии активных электронодонорных и электроноакцепторных добавок в алканах и полимеризующихся средах. Показана решающая роль в указанных процессах образования комплексов пероксидов с активными каталитическими добавками и олефинами. Образование тройных комплексов мономер — кислота Льюиса — олефин играет важную роль в стадии инициирования радикальной полимеризации. Приведены примеры практического использования инициирующих систем пероксид — электронодонор и пероксид — электроноакцептор.

Библиография — 121 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	908
II. Влияние доноров электронов на разложение пероксидов и инициирование радикальной полимеризации	909
III. Влияние акцепторов электронов на разложение пероксидов в алканах и полимеризующихся средах	913
IV. Использование элементоорганических пероксидов для инициирования радикальной полимеризации и вулканизации	919

I. ВВЕДЕНИЕ

Исследования в области радикальной полимеризации за последние 15—20 лет претерпели существенную трансформацию, появились новые идеи, возможности, которые вдохнули в этот известный процесс новую жизнь [1—4].

Одним из современных и перспективных направлений является комплексно-радикальная полимеризация с использованием химической активации агентов, участвующих в радикальной полимеризации [4—11]. Сущность комплексно-радикальной полимеризации заключается в целенаправленном изменении реакционной способности мономеров и радикалов роста, участвующих в реакции продолжения цепи, с помощью комплексообразователей (кислот Льюиса, протонных кислот), что приводит к каталитическому ускорению (или селективному торможению) этой стадии цепного радикального процесса. Присутствие комплексообразователей делает радикальную полимеризацию регулируемым и управляемым процессом.

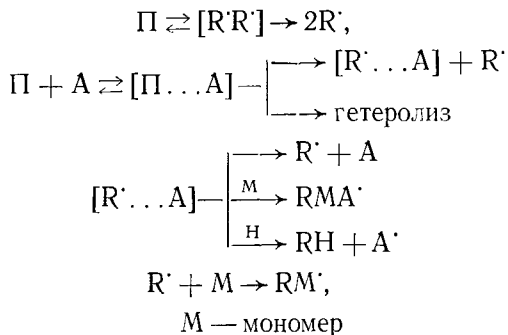
В 1957 г. было обнаружено [5], что скорость и степень радикальной полимеризации акрилонитрила (Ан) увеличиваются в присутствии небольших добавок LiCl. Увеличение скорости реакции объясняли взаимодействием нитрильной группы мономера и радикала Ан с LiCl. В последующих работах [6—12] было отмечено увеличение скорости радикальной гомо- и сополимеризации винильных мономеров метилметакрилата (ММА) и Ан в присутствии неорганических солей (LiCl, MgCl₂, ZnCl₂, AlCl₃, AlBr₃, SnCl₄), способных образовывать координационные комплексы с функциональными группами (C=O и C≡N) реагирующих мономеров и радикалов.

Другое направление исследований — совершенствование полимеризационных процессов путем химического воздействия эффективных инициаторов на элементарную стадию инициирования [1, 2]. Идея заключается в возможности регулирования реакционной способности инициатора за счет его специфического взаимодействия с активными донорными или акцепторными добавками, которые ускоряют радикальное разложение инициатора и заставляют его работать в нужном температурном интервале. В качестве доноров электронов используют олефины, амины, фосфаты, фосфиты, сульфиды и другие соединения, в качестве акцепторов электронов — кислоты Льюиса PCl_3 , SO_2Cl_2 . Образование комплексов пероксидов с электронодонорами или электроноакцепторами приводит к изменению электронной структуры пероксида и, следовательно, его способности генерировать радикалы [13–16].

II. ВЛИЯНИЕ ДОНОРОВ ЭЛЕКТРОНОВ НА РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРОКСИДОВ И ИНИЦИИРОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

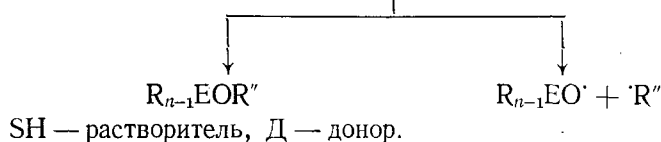
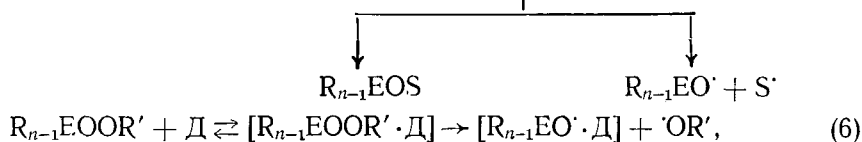
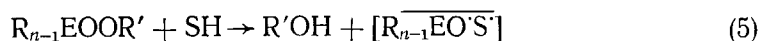
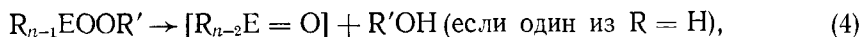
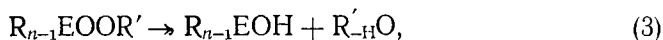
Бинарные донорно-акцепторные системы, одним из компонентов которых является органический пероксид (ОП), уже давно привлекают внимание исследователей из-за возможности их использования в качестве эффективных инициаторов радикальной полимеризации [17–22]. Необходимое условие функционирования такой системы — ее способность генерировать радикалы в нужном температурном интервале с требуемой для процесса скоростью. Достаточным условием является высокая активность образующихся радикалов, способных инициировать радикальный процесс. Различными методами было показано [13–16, 19, 20], что в первичной стадии происходит образование комплекса с переносом заряда между компонентами донорно-акцепторной системы.

Обобщенный механизм радикального иницирования полимеризации различных мономеров системой ОП — амин (А) при неглубоких степенях превращения [18] можно описать следующей схемой:



В той же работе [18] методами УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии доказано образование комплексов между амином и пероксидом. На основании количественного изучения влияния кислот и оснований на кинетику реакций распада пероксида в присутствии аминов в различных средах высказано предположение об образовании комплекса амин—пероксид—растворитель. Амины (аминоспирты) сильно влияют на кинетику радикальной полимеризации виниловых мономеров, а именно на скорость иницирования и отношение константы роста к константе обрыва цепи ($k_p/k_o^{1/2}$). При взаимодействии ароматических аминов с органическими пероксидами первичной реакцией в иницирующей системе пероксид—амин является образование комплекса между компонентами [20–22]. Комплексообразование активирует пероксидную молекулу и способствует генерированию радикалов с высокой скоростью в нужном температурном интервале. Первичный комплекс был обнаружен в системах пероксид бензоила — ароматический амин при 243–253 К. Образование свободных бензоатных радикалов установлено методом ЭПР с использованием спиновой ловушки (фенил-трет-бутилнитрона).

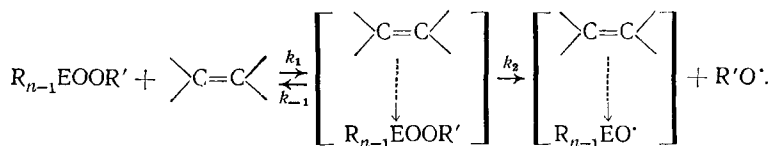
Наличие гетероэлемента в элементоорганических пероксидах (ЭОП) состава $R_{n-1}EOOR'$ делает их более склонными к координации по сравнению с ОП. Пути их превращения в инертном растворителе или полимерных системах гораздо сложнее, чем в случае ОП. Реакции (1)–(7) представляют собой возможные пути превращения ЭОП в процессах радикальной полимеризации:



Реакция (1) — гомолитическое разложение пероксида на радикалы, которые ответственны за инициирование радикальных процессов. Реальная полимеризующаяся или вулканизующаяся система — это сложная многокомпонентная смесь, где пероксид может принимать участие не только в стадиях инициирования и роста цепи, но и в побочных реакциях. Например, реакции спонтанного нерадикального превращения пероксидов [23–25] [реакции (2)–(4)] в ряде случаев являются для ЭОП основными, и тогда инициатор малоэффективен в процессе радикальной полимеризации.

Реакции (5)–(7) представляют собой процессы генерирования радикалов в бимолекулярных реакциях с растворителем [26], донорами электронов [13, 14] или элементоорганическими соединениями [27–30], если последние присутствуют в реакционной системе.

В условиях полимеризации ММА, бутилметакрилата (БМА), стирола (Ст) некоторые комплексообразователи — доноры электронов — могут существенным образом изменять инициирующую активность ЭОП и ускорять процесс радикальной полимеризации или сополимеризации, а также влиять на состав сополимера [31–33]. Эффект активации распада ЭОП в олефинах связан с образованием донорно-акцепторного комплекса олефин–ЭОП, распадающегося на радикалы с более высокой скоростью, чем чистый пероксид в инертном растворителе.



Кремнийорганические пероксиды $R_{4-n}Si(OO\text{Bu-}t\text{рет})_n$, где $n=1\div 4$, $R=\text{Me}$, $\text{CH}_2=\text{CH}$, образуют аналогичные комплексы с акриловыми мономерами. Координация осуществляется между неподеленной парой электронов карбонильного кислорода мономера и вакантной d -орбиталью кремния пероксида.

Образование комплекса $\text{Me}_3\text{SiOOBu-трет}$ с ММА и БМА в гексане и бензоле в интервале температур 193–293 К доказано методом ПМР-спектроскопии по изменению химических сдвигов протонов MeO -групп ММА или *цис*-протонов $\text{CH}_2=\text{C}$ -группы мономеров при изменении концентрации пероксида [15]. Измерение химических сдвигов протонов позволило оценить константы равновесия и энтальпии (ΔH) комплексообразования. Смещение сигналов протонов в слабое поле указывает на то, что в комплексе мономеры выступают в качестве доноров электронов.

Следует заметить, что даже пероксид *трет*-бутила (ПТБ) образует комплекс с ММА или БМА [34]. Измерения проводили, наблюдая за изменением разницы химических сдвигов *цис*- и *транс*-олефиновых протонов ММА (внутренний химический сдвиг ν). При фиксированной концентрации ММА варьировали концентрацию ПТБ. Добавление пероксида вызывало уменьшение ν ММА на величину Δ . Последняя зависит от концентрации пероксида (C_n) [35]:

$$\frac{1}{\Delta} = \frac{1}{K\Delta_K} \frac{1}{C_n} + \frac{1}{\Delta_K},$$

где K — константа равновесия образования комплекса, Δ_K — химический сдвиг комплекса.

Комплексы ПТБ и $\text{Me}_3\text{SiOOBu-трет}$ с ММА и БМА удалось зафиксировать при температурах ниже 253 К [15, 34]. Константы равновесия образования этих комплексов невелики и изменяются для комплекса ММА–ПТБ от 0,22 до 0,1 в интервале температур 193–253 К, а для комплекса ММА– $\text{Me}_3\text{SiOOBu-трет}$ от 1,3 до 0,25 в интервале температур 213–253 К. Значения ΔH для этих комплексов равны соответственно $6,0 \pm 0,3$ и 23 ± 3 кДж/моль. Отсюда следует, что кремнийорганические пероксиды (КОП) образуют с мономерами более прочные комплексы, чем ОП, что связано с наличием в КОП активного акцепторного центра на атоме кремния (вакантная d -орбиталь).

Комплексообразование активизирует ЭОП (пероксидная связь ослабляется); константа скорости разложения пероксида, связанного в комплекс с мономером, повышается. Например, $\text{Me}_3\text{SiOOBu-трет}$ разлагается в нонане при 373 К с константой скорости (k), равной $2 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$ (рассчитано по данным [36]), в то время как в БМА значение k повышается на 3 порядка и составляет $2,4 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ [37]. Энергия активации процессов разложения при переходе от нонана к БМА падает со 159 до 75 кДж/моль. Аналогичная картина наблюдается для всех КОП серии $\text{Me}_{4-n}\text{Si}(\text{OOBu-трет})_n$ при переходе от инертного растворителя к полимеризующемуся олефину (ММА, БМА).

Образование донорно-акцепторного комплекса мономера с ЭОП обуславливает повышение скорости разложения пероксида и, следовательно, увеличение скорости инициирования полимеризации. В работе [15] приведены скорости инициируемой кремнийорганическими пероксидами полимеризации различных виниловых мономеров. С увеличением числа пероксидных групп в молекуле кремнийорганического инициатора скорость полимеризации виниловых мономеров ММА, БМА, Ст возрастает непропорционально количеству пероксидных групп, что указывает на разную реакционную способность последних в молекуле $\text{Me}_{4-n}\text{Si}(\text{OOBu-трет})_n$.

Полимеризация виниловых мономеров, инициируемая КОП, является радикальным процессом, так как скорость его пропорциональна концентрации инициатора в степени 0,5 и при введении в полимерную систему стабильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксила-1 [$C_0 = (1 \div 6) \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$] наблюдается типичное для радикального процесса ингибирование реакции, причем величина индукционного периода пропорциональна концентрации ингибитора.

Таким образом, КОП, генерирующие радикалы в инертном растворителе при 423–473 К [36], способны, благодаря образованию комплекса с мономером, инициировать радикальную полимеризацию в интервале температур 353–373 К.

Таблица 1

Константы устойчивости и энтальпии образования комплексов R_3EOOR' -лиганд состава 1:1 при 298 К [32]

Пероксид	Лиганд	$-\Delta H$, кДж/моль	K^*
$Si(OOBu-трет)_4$ $Et_3SnOOBu-трет$	C_5H_5N	29,06	1,96
	C_6H_{12}	6,99	0,054
	$Ph_2C=CH_2$	11,40	0,055
	$PhCH=CH_2$	10,80	0,052
	$CH_2=C(Me)-C(Me)=CH_2$	10,55	0,084
$Et_3SnOOCMe_2Ph$	C_5H_5N	16,11	0,18
	C_5H_5N	21,5	0,88

* В качестве стандартного выбрано состояние раствора с концентрацией 1 моль/л.

Таблица 2

Величины k_1 , k_2 и K для комплексов пероксид—донор

Комплекс	T , К	$k_1 \cdot 10^5$, c^{-1}	$k_2 \cdot 10^6$, c^{-1}	K	$-\Delta H$, кДж/моль	Ссылки
$Et_3SnOOBu-трет \cdot C_6H_{10}$	433	2,8	122	0,02	—	[14]
$Et_3SnOOBu-трет \cdot Ph_2C=CH_2$	433	2,8	190	0,025	—	[14]
$Me_3SiOOCMe_2Ph \cdot C_5H_5N$	453	2,5	10,3	0,64	28,0	[14]
$Me_3SiOOCMe_2Ph \cdot Bu_2O$	463	6,6	61,6	0,13	—	[38]
$Et_3SnOOBu-трет \cdot C_5H_5N$	433	2,8	64,0	0,59	12,1	[41]
$трет-BuOOC(O)Ph \cdot ГМП^*$	383	8,1	58,9	1,14	—	[42]
$[Me(CH_2)_{10}CO]_2 \cdot ДМФА^{**}$	353	13,1	50,6	0,3	—	[42]

* ГМП — гексаметилтриамидофосфат;

** ДМФА — диметилформамид.

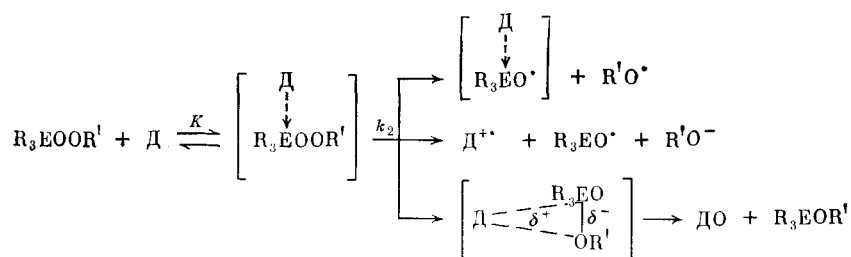
Способность элементоорганических пероксидов к образованию комплексов с олефинами, показанная выше, позволила сделать предположение о возможном влиянии их на состав сополимеров в процессе сополимеризации [15, 16]. Показано, что относительные активности мономеров изменяются при проведении сополимеризации в присутствии кремнийорганических пероксидов. Это можно объяснить образованием комплексов пероксидов кремния не только с мономерами, но и с радикалами роста, причем ввиду малого количества пероксида в реакционной системе, последний эффект, вероятно, имеет весьма существенное значение.

Не только сам мономер способен активировать ОП или ЭОП, образуя с ними донорно-акцепторные комплексы, но и другие доноры электронов (амины, эфиры, фосфаты, фосфиты, сульфиды) способны ускорять разложение пероксидов и увеличивать долю гомолитического расщепления пероксидной связи. В работах [14, 16, 31–34, 38–45] приведены кинетические и активационные параметры разложения ОП и ЭОП кремния, германия и олова в присутствии различных доноров (Д). Кинетическим, термохимическим и ПМР-спектроскопическим методами [31, 32, 38–45] установлено, что первичной стадией разложения пероксидов в присутствии Д является реакция образования комплекса пероксида с Д [реакция (6)]. Методом калориметрии при 298 К [31, 32], а также кинетическим методом при температурах разложения пероксидов [38–43] была выделена эта стадия и определены величины K и ΔH комплексов пероксид—донор (табл. 1, 2). Степень переноса заряда в комплексах $Si(OOBu-трет)_4-C_5H_5N$ и $Et_3SnOOBu-трет-C_5H_5N$ составляет 0,2 и 0,1 соответственно.

Чтобы определить, с каким из атомов (Е или О) координирован Д, методом ПМР-спектроскопии исследовали изменение химических сдвигов протонов Me_3C - и Me_3Sn -групп пероксида $Me_3SnOOBu-трет$ в присутствии Д [45]. Для сравнения определены химические сдвиги прото-

нов ПТБ в зависимости от состава раствора [45]. Полученные данные позволили авторам [45] утверждать, что координация Д осуществляется по гетероатому олова. Характер изменения химического сдвига в системе пероксид—хлороформ (акцептор электронов) позволяет заключить, что последний образует комплекс и с $\text{Me}_3\text{SnOOBu-трет}$, и с ПТБ, причем координация осуществляется по пероксидной связи, точнее по одному атому кислорода пероксидной связи, обладающему наибольшей электронной плотностью [46].

В лимитирующей стадии реакции разложения комплекса пероксидов с донорами происходит либо смещение электронной плотности по системе σ -связей (олефины, эфиры, фосфаты), либо перенос электрона (амины, сульфиды, фосфиты), что способствует гомолизу пероксида, либо передача двух электронов в гетеролитическом S_N2 -процессе (сульфиды, фосфиты):



Если константа равновесия K мала, то доля пероксида, распадающегося вне комплекса с константой скорости k_1 , может быть значительной:



Если $[\text{Д}] \gg \text{ЭОП}$, то экспериментально определяемая константа скорости разложения ЭОП ($k_{\text{эксн}}$) рассчитывается по уравнению:

$$k_{\text{эксн}} = \frac{k_1 + k_2 K [\text{Д}]}{1 + K [\text{Д}]},$$

где k_2 — константа разложения комплекса пероксид—донор. Значения k_1 , k_2 , K и ΔH для некоторых комплексов приведены в табл. 2.

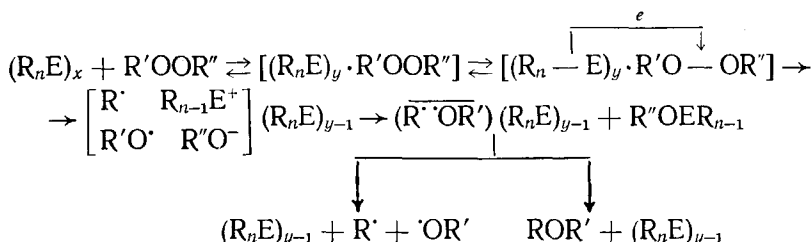
Из анализа этих данных следует, что доля пероксидов, связанных в комплекс, невелика и зависит от природы пероксида и от основности лиганда. Кремнийорганические пероксиды, обладающие меньшей способностью к комплексообразованию распадаются в основном вне комплекса. Оловоорганические монопероксиды и кремнийорганические полипероксиды, акцепторные свойства которых по отношению к Д выше, разлагаются в присутствии Д как в составе комплекса (для них $k_2 \gg k_1$), так и вне его.

III. ВЛИЯНИЕ АКЦЕПТОРОВ ЭЛЕКТРОНОВ НА РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРОКСИДОВ В АЛКАНАХ И ПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ СРЕДАХ

1. Реакции элементоорганических соединений с пероксидами

Известные данные [28–30, 47–51] о взаимодействии элементоорганических соединений (ЭОС) с пероксидами свидетельствуют о возможности использования систем ЭОС—ОП и ЭОС—ЭОП в качестве источников радикалов. Тенденция к ассоциации и комплексообразованию является характерной особенностью ЭОС лития, магния, кадмия и др. Поэтому в реакциях ЭОС I и II групп с пероксидами роль координационных взаимодействий элементоорганического реагента проявляется особенно наглядно. Пероксид-основание действует на ЭОС в нескольких направлениях: уменьшает степень ассоциации исходного соединения, увеличивает полярность связи С—Е и, вероятно, облегчает перенос элек-

трона со связи С—Е на пероксидную связь [52]. Вследствие этого для реакции ЭОС I и II групп с пероксидами радикальный путь является основным и схему процесса с учетом координации и ассоциации реагентов можно представить следующим образом [28]:



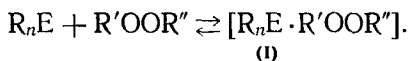
В основе этой схемы лежит механизм одноэлектронного переноса (SET-механизм), который доказывается методом ХПЯ. Между тем обнаружение с его помощью радикалов не дает основания считать весь процесс радикальным, так как эффект ХПЯ может наблюдаться даже тогда, когда доля радикального пути невелика.

Нельзя ожидать, что все реакции ЭОС с органическими или элементоорганическими пероксидами будут осуществляться по единому механизму, так как ЭОС различаются и степенью ассоциации в исходном состоянии, и полярностью связи Э—С, и способностью к координации с донорами электронов. Вероятность реализации SET-механизма, по-видимому, должна увеличиваться по мере увеличения степени ионности связи ЭОС [49].

Предположение о радикальном характере реакции алкилпероксидов с элементарными III группы было высказано около 30 лет назад [53, 54]. Доказательство этого было получено позднее в работе [55], где показано, что Et_3B реагирует с $EtOOBEt_2$ в бензоле в отсутствие кислорода с образованием этана, этилена, бутена, этилбензола и др. Установлено также, что указанная система вызывает радикальную полимеризацию ММА.

Совсем недавно при взаимодействии R_3Al ($R=Alk, Ag$) с *трет*- $BuOOER_3$ ($E=C, Si, Ge, Sn$) с помощью спиновой ловушки (2-метил-2-нитропропан) удалось зафиксировать радикалы $R' \cdot$ и $R_3EO \cdot$ [56, 57], существование которых предполагалось в [58–60].

В настоящее время считается доказанным, что первичной реакцией взаимодействия пероксидов с ЭОС I–III групп является комплексообразование [61–63]:

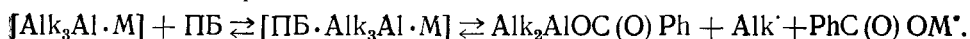


В ряде случаев эти комплексы выделены и охарактеризованы. Например, кинетическим методом было установлено образование комплексов алкиллития с органическими проксидами [61]. Существование комплексов $n-Bu_3B \cdot Me_3COOCMe_3$ и $n-Bu_3B \cdot Me_3SiOOCMe_3$ в гексане при $-196^\circ C$ было доказано методом электронно-эмиссионной спектроскопии [46, 64]. Установлено, что координация алкилборана осуществляется по кислородному атому фрагмента Me_3CO .

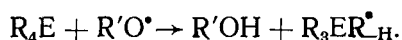
Далее встает вопрос о том, по какому механизму превращается образующийся комплекс, под действием каких факторов он генерирует радикалы? Каким образом в нем перераспределяется энергия, необходимая для гомолиза связей $E-C$, $O-O$, а возможно и $C-O$?

Авторы [29], считают, что комплексы $Alk_3B \cdot трет-BuOOER_3$ ($E=C, Si, Ge$) не генерируют радикалы в отсутствие акцепторов радикалов (растворитель, мономер, галогеноуглерод). Возможно, в отсутствие радикальных ловушек радикалы все же образуются, но они гибнут в клетке растворителя, а выход свободных радикалов в объем пренебрежимо мал. Вероятно, акцептор радикалов в реакционной системе «подстраивается» к комплексу (I) таким образом, чтобы в активированном состоянии реализовывалась энергетически и стерически выгодная структура,

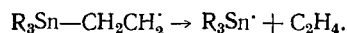
в которой «возбуждаются» все три компонента: пероксид, ЭОС и акцептор радикалов, фиксирующий образующиеся радикальные частицы. Например, полагают [58–60], что при реакции Alk_3Al с пероксидом бензоила (ПБ) в полимеризующейся среде сначала образуется комплекс с мономером (М) $\text{Alk}_3\text{Al} \cdot \text{M}$ (это естественно, так как $[\text{M}] \gg \gg [\text{Alk}_3\text{Al}]$ и $[\text{M}] \gg [\text{ПБ}]$). Далее ПБ взаимодействует с образовавшимся комплексом по реакции



Элементоорганические соединения IV группы (R_4E) реагируют с пероксидами, как правило, при температурах распада последних. Пероксиды являются источником первичных радикалов, а тетраалкильные производные кремния, германия и олова — донорами водорода [47, 48].



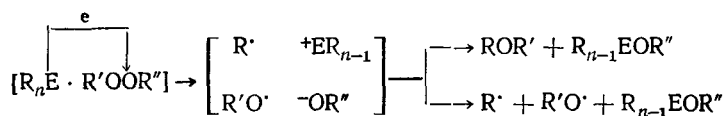
Дальнейшая судьба радикалов определяется природой E. Кремнийорганические радикалы легко димеризуются; германийсодержащие и димеризуются, и диспропорционируют; для оловосодержащих радикалов димеризация не характерна. Основной реакцией последних является их разложение по связи $\text{Sn}-\text{C}$ [48]:



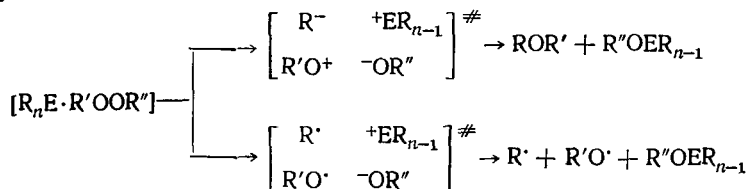
Итак, ЭОС IV группы реагируют с пероксидами, как правило, по гомолитическому механизму. Сначала осуществляется гомолиз пероксида по связи $\text{O}-\text{O}$, затем гомолитическая $\text{S}_{\text{N}}2$ -реакция образующихся радикалов с ЭОС. Если пероксид разлагается по нескольким параллельным реакциям (гомолиз, гетеролиз или внутримолекулярно), то и реакция его с ЭОС IV группы усложняется.

Однозначно определить механизм распада пероксида, координированного в комплексе (I) с ЭОС, невозможно. Это может быть либо редокс-процесс, включающий одноэлектронный перенос, либо $\text{S}_{\text{N}}2$ -реакция радикала, генерируемого из пероксида, с ЭОС, либо внутримолекулярная реакция, либо гетеролитический $\text{S}_{\text{N}}2$ -процесс. Соотношение радикальных и нерадикальных путей пока оценить в каждом отдельном случае трудно.

Например, образование радикалов можно объяснить переносом электрона



Однако этот комплекс способен превращаться через разные активированные состояния по двум маршрутам — гомолитическому и гетеролитическому:



Можно предположить еще несколько вариантов распада комплекса (крипторадикальный процесс, согласованное гомолитическое расщепление и др.), но сделать однозначное заключение о механизме реакции пока не представляется возможным [50].

Система ЭОС—пероксид генерирует свободные радикалы при достаточно низких температурах и может служить эффективным инициатором полимеризации виниловых мономеров [58–60, 65–72].

Сведения об эффективности иницирования, полученные различными методами, дают информацию о том, какая доля радикалов выходит из

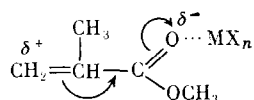
клетки растворителя и используется полезно в цепной радикальной полимеризации. Но этот метод не позволяет оценить долю скрыторадикальных процессов, идущих в клетке растворителя.

2. Реакции кислот Льюиса с пероксидами

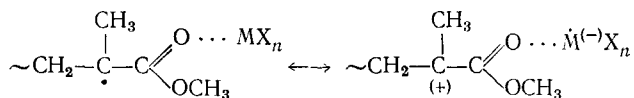
Полимеризация акриловых мономеров, инициируемая ЭОП, ускоряется добавками кислот Льюиса [ZnCl_2 , SnCl_4 , SbCl_3 , SbCl_5 , TiCl_4 , $\text{R}_n\text{SiCl}_{4-n}$ ($n=1\div 4$), R_3SnCl , R_2SnCl_2 ($\text{R}=\text{Me}$, Et , $n\text{-Pr}$, $n\text{-Bu}$)] или таких веществ как PCl_3 и SO_2Cl_2 . Кислоты Льюиса влияют на протекание элементарных стадий полимеризации и прежде всего стадий инициирования и продолжения цепи. В присутствии кислот Льюиса, а также PCl_3 и SO_2Cl_2 скорость полимеризации акриловых мономеров увеличивается, при этом снижается энергия активации процесса [15, 73–76].

Конкретные соображения о механизмах, ответственных за изменение скорости и константы инициирования при радикальной полимеризации в присутствии системы ОП(ЭОП) – кислота Льюиса, можно высказать на основании изучения природы взаимодействия кислот Льюиса с мономерами и пероксидами.

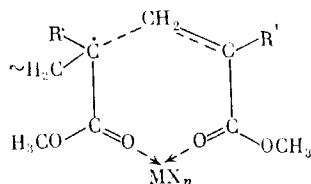
Согласно данным [77–80], кислоты Льюиса (MX_n) образуют комплексы с акриловыми мономерами. Состав и строение двойных комплексов, например, ММА с такими кислотами, как AlCl_3 , AlBr_3 , ZnCl_2 , AlEt_2Cl , SnCl_4 , были исследованы методами ИК- [79, 80], УФ- [78] и ЯМР-спектроскопии [81, 82]. Как было показано, комплексы образуются в результате взаимодействия комплексообразователя с карбонильной группой мономера. Прочность этих комплексов такова, что ее можно оценить по величине смещения полос поглощения валентных колебаний карбонильной группы в ИК-спектре или по сдвигу полосы $\pi\text{--}\pi^*$ -перехода в УФ-области [78]. Из УФ-спектроскопических данных [78] вытекает, что образование комплекса ММА с ZnCl_2 , например, приводит к повышению энергии сопряжения в мономере.



Методом ЭПР доказано [80] образование комплекса радикалов полиметилметакрилата (ПММА) с кислотами Льюиса, что приводит к изменению свойств этих радикалов. Состояние комплексно связанного радикала авторы [80] представляют как резонанс двух структур – радикальной и полярной:

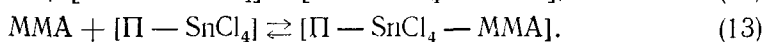
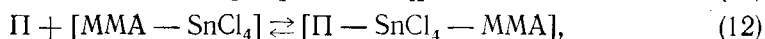
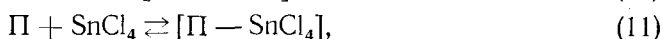
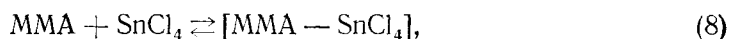


Кислота Льюиса, связанная в комплекс с мономером или радикалом роста, работает не как инертный заместитель, а как «комплементарная частица, участвующая в формировании переходного комплекса в стадии роста» [4].



3. Образование тройных комплексов в полимеризующихся средах

В тройной системе мономер—кислота Льюиса—ЭОП(ОП) могут протекать несколько реакций комплексообразования. Если мономер — ММА, а кислота Льюиса — SnCl_4 , то эти реакции можно представить следующим образом [34]:



Молекула ЭОП имеет два координационных центра — донорный (О—О) и акцепторный (Е). Согласно нашим исследованиям, комплексы различных хлоридов кремния и олова строения $\text{R}_n\text{ECl}_{4-n}$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Sn}$, $\text{R} = \text{Alk}$, $n = 1 \div 4$) с ЭОП имеют состав 1 : 1 или 1 : 2 [36]. Исследования методом ПМР комплексообразования $\text{Me}_3\text{SnOOCMe}_3$ с пиридином [45], CHCl_3 [83], Bu_2SnCl_2 и SiCl_4 [84] и полученные при этом данные о зависимости изменения химического сдвига протонов групп Me_3Sn и Me_3C от мольной доли второго компонента показали, что пиридин по отношению к пероксиду является донором электронов и координация его осуществляется по атому олова, галогениды же олова и кремния, так же как и хлороформ, выступают в роли акцепторов электронов и их координация происходит по пероксидной связи (вероятно, по атому кислорода фрагмента Me_3CO пероксида, обладающего наибольшей электронной плотностью) [46].

В работе [84] определены константы равновесия образования комплексов $\text{Me}_3\text{SiOOCMe}_3\text{Ph}$ с Me_3SiCl и Me_2SiCl_2 , равные $5,6 \pm 0,9$ и $8,3 \pm 1,1$ при 443 и 423 К соответственно.

Координационная емкость кислот Льюиса, таких как SnCl_4 или SiCl_4 , как правило, присоединением одной молекулы пероксида или мономера не исчерпывается. Отсюда следует логический вывод, что в присутствии электронодоноров процесс комплексообразования, изображаемый уравнениями (8), (10) и (11), может идти дальше и приводить к образованию тройного комплекса, в котором в качестве акцептора электронной пары выступает двойной комплекс [уравнения (9), (12), (13)].

Трехкомпонентные $nV\pi$ -комплексы, включающие два мономера и кислоту Льюиса, экспериментально обнаружены методами ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопии [81, 82, 85–88]. Методом УФ-спектроскопии на основании анализа полосы переноса заряда в длинноволновой части спектра обнаружены тройные $nV\pi$ -комплексы $\text{MMA} - \text{ZnCl}_2 - \text{Ст}$, $\text{АН} - \text{ZnCl}_2 - \text{Ст}$, метакрилонитрил (МАН) — ZnCl_2 — гексен-1, $\text{МАН} - \text{ZnCl}_2 - \text{Ст}$ [85–87]. Для некоторых комплексов были рассчитаны константы равновесия и энтальпии комплексообразования. Например, константы равновесия образования комплекса $\text{MMA}_2 - \text{SnCl}_4 - \text{Ст}$ равны 0,24 и 0,67 при 298 и 233 К соответственно [86]. Из ПМР-спектроскопических данных были определены предельные сдвиги протонов в индивидуальных $nV\pi$ -комплексах [82]. Количественный анализ сдвигов и их сопоставление с величинами, вычисленными по методу Хюккеля, и потенциалами ионизации молекул позволили установить строение и возможные конформации тройных комплексов.

На основании известных литературных данных о двойных и тройных комплексах, существующих в присутствии кислот Льюиса [4, 78–88], нами была разработана схема «включения» кислоты Льюиса в стадию инициирования радикальной полимеризации с участием ЭОП [15, 34]. Согласно этой схеме, сначала образуются двойные комплексы. Присоединение третьей частицы к двойному комплексу создает благоприятную

Параметры комплексообразования в двойных и тройных системах при 253 К

Система	K^*	$-\Delta H$, кДж/моль	Ссылки
MMA-PCl ₃	$0,17 \pm 0,02$	$7,5 \pm 0,5$	[89]
Me ₃ SiOOBu-трет-PCl ₃	7 ± 3	26 ± 9	[89]
Me ₃ SiOOBu-трет-MMA	$0,23 \pm 0,02$	23 ± 4	[89]
ПТБ-MMA	$0,1 \pm 0,04$	$6,0 \pm 0,3$	[34]
MMA-SnCl ₄	15 ± 2	—	[90]
MMA ₂ -SnCl ₄	$3 \pm 0,3$	—	[90]
MMA-PCl ₃ -Me ₃ SiOOBu-трет	$34,3$	29 ± 4	[89]
MMA-SnCl ₄ -ПТБ	$2,7-8,7$	8 ± 4	[34]

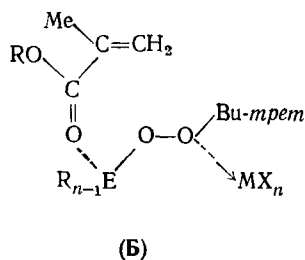
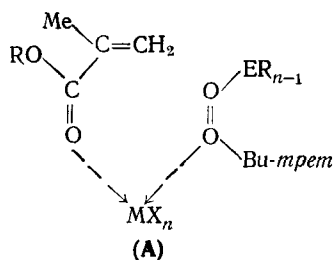
* В качестве стандартного выбрано состояние раствора с концентрацией 1 моль/л.

(энергетически и стерически) ситуацию для возникновения активированного комплекса при иницировании радикальной полимеризации.

Тройные системы MMA-SnCl₄-ПТБ, MMA-SnCl₄-Me₃SiOOBu-трет, MMA-PCl₃-ПТБ, MMA-PCl₃-Me₃SiOOBu-трет, БМА-PCl₃-Me₃SiOOBu-трет были исследованы методом ПМР-спектроскопии в нонане в температурном интервале 228–283 К путем наблюдения за изменением разности химических сдвигов *цис*- и *транс*-олефиновых протонов MMA или БМА (внутренний химический сдвиг ν) [34, 89]. Величина ν зависит от строения молекулы мономера и распределения электронной плотности в ней и поэтому чувствительна к комплексообразованию. Другие факторы (наличие инертного растворителя, температура, концентрация) оказывают на нее слабое влияние. Изучению тройных систем предшествовало изучение двойных: олефин–пероксид, пероксид–кислота Льюиса, олефин–кислота Льюиса (табл. 3) [34, 89].

Внутренний химический сдвиг MMA или БМА увеличивается при добавлении SnCl₄ или PCl₃. Введение третьего компонента — пероксида (ЭОП или ОП) — приводит к уменьшению ν . Наблюдаемый в тройной системе химический сдвиг является средневесовым от сдвигов всех резонирующих форм. Исходными данными для расчета характеристик тройных комплексов служили величины химических сдвигов свободного и связанного в комплексы мономера (MMA или БМА) и константы равновесия образования двойных комплексов. В результате были получены константы образования тройных комплексов (табл. 3).

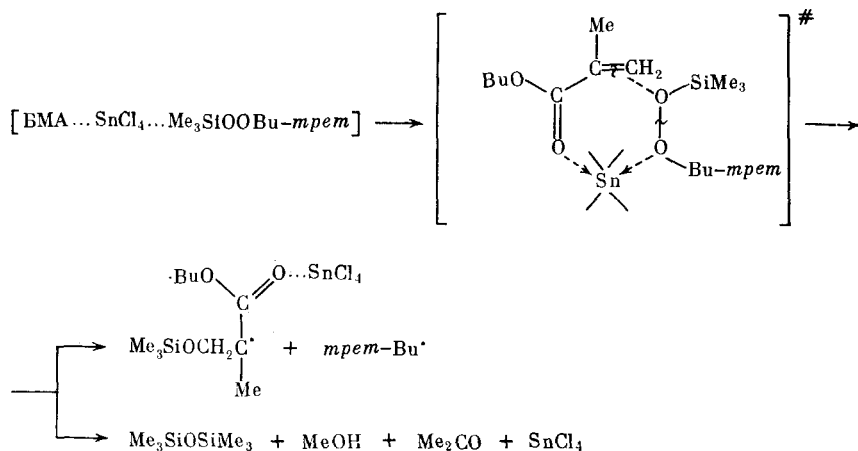
Если исходить из прочности донорно-акцепторных связей в двойных комплексах, то наиболее вероятной структурой тройного комплекса следует считать структуру (А), где сохраняется достаточно прочная связь мономера с кислотой Льюиса.



С другой стороны, обнаруженная нами возможность образования комплекса между пероксидом и мономером [34, 89] не позволяет полностью исключить из рассмотрения структуру (Б), в которой донорные свойства пероксида усилены за счет подачи электронной плотности от мономера. Такой тип комплекса (Б) вероятен для системы MMA(БМА)–пероксид–PCl₃.

Мы полагаем, что в тройном комплексе пероксид активируется и разлагается как по гомолитическому, так и по гетеролитическому меха-

низму с более высокой скоростью. Например, в тройной системе БМА— SnCl_4 — $\text{Me}_3\text{SiOOBu-трет}$ схему «включения» пероксида и SnCl_4 в процесс иницирования полимеризации БМА можно представить следующим образом:



При увеличении концентрации кислоты Льюиса возрастает также скорость параллельной реакции нерадикального разложения пероксида. Об этом можно судить по количественному выходу $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$, который достигается через сутки после смешения стехиометрических количеств $\text{Me}_3\text{SiOOBu-трет}$ и SnCl_4 в нонане при 298 К [15]. По-видимому, этим вызывается снижение скорости полимеризации БМА при относительно больших концентрациях SnCl_4 .

Таким образом, обсуждаемые реакции относятся к самой медленной и энергетически емкой стадии радикальной полимеризации — стадии иницирования. Основная роль каталитических добавок — доноров и акцепторов электронов — состоит в образовании комплексов с инициатором, что приводит к активации последнего.

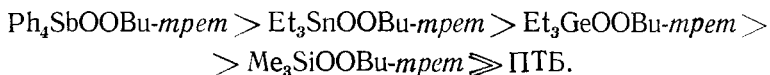
IV. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ ДЛЯ ИНИЦИИРОВАНИЯ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ВУЛКАНИЗАЦИИ

Интенсификация производства полимерных материалов и улучшение их качества связаны с разработкой новых высокоэффективных иницирующих композиций, способных влиять на физико-механические и эксплуатационные характеристики полимерных материалов. Перспективными иницирующими системами являются композиции ЭОП(ОП)—донор электронов или ЭОП(ОП)—акцептор электронов. Использование ЭОП для иницирования полимеризации и вулканизации, а также для промотирования адгезии в системе полимер—субстрат достаточно подробно освещено в обзорах [91, 92]. Здесь мы остановимся лишь на некоторых аспектах использования ЭОП, получивших развитие в последнее время.

Системы MCl_n —*трет*- BuOOH , где $\text{M}=\text{Al}, \text{Sn}, \text{Ge}, \text{In}, \text{P}$, обладают высокой иницирующей способностью. В их присутствии в широком диапазоне температур с высокими скоростями и до глубоких конверсий полимеризуются ММА, стирол, винилхлорид и другие мономеры [93—103]. Полимерные материалы, полученные с использованием систем кислота Льюиса—пероксид, обладают улучшенными физико-механическими свойствами, легко перерабатываются в листовые изделия и волокна, вулканизуются, в ряде случаев имеют стереорегулярное строение.

Получены многочисленные данные об иницирующей активности систем боралкил—ЭОП, которая зависит от природы заместителя в бор-

алкиле, строения пероксидного агента и мономера [30, 104—108]. Иницирующая активность пероксидов изменяется в ряду:



Высокие скорости генерирования свободных радикалов в реакциях элементарных с ЭОП обусловлены, по нашему мнению, способностью образовывать комплексы друг с другом и мономером. В комплексе создаются энергетически и стерически благоприятные условия для распада пероксида на радикалы и для взаимодействия образующихся радикалов с мономером.

При иницировании полимеризации полифункциональными пероксидами, например $\text{R}_{4-n}\text{Si}(\text{OOCMe}_3)_n$, где $n=2\div 4$ $\text{R}=\text{Me}$, $\text{CH}_2=\text{CH}$, возможно получение макропероксисиланов [109, 110]. Полимеризация виниловых мономеров с использованием многофункциональных пероксисиланов приводит к образованию макропероксисиланов, способных к дальнейшему иницированию [109, 110]. Это открывает возможность синтеза в условиях радикальной полимеризации блок-сополимеров различных мономеров. Например, макроинициаторы, полученные в результате полимеризации БМА и стирола до степени превращения 20%, были использованы для иницирования вторичной полимеризации БМА и синтеза блок-сополимеров [110]. Глубокая полимеризация, иницируемая макропероксисиланами, характеризуется отсутствием гель-эффекта, а добавки кислот Льюиса (например, SnCl_4) активируют разложение макромолекулярных инициаторов, так же как и их низкомолекулярных аналогов.

При образовании блок-сополимеров возможно иницирование полимеризации второго мономера. В частности, активный полистирол, содержащий от 6 до 9 пероксидных групп на макромолекулу, был использован как макроинициатор при полимеризации БМА [110]. Образцы полистирола с пероксидными группами в макромолекуле готовили в виде 10%-ного раствора в БМА. Полученный блок-сополимер (97—98%) был отделен от гомополимера селективной экстракцией и проанализирован методом ИК-спектроскопии. Оказалось, что блок-сополимер обогащен БМА-единицами. Принципиальной особенностью данного метода получения блок-сополимеров является практическое отсутствие гомополимера полимеризуемого мономера [110].

Таким образом, используя многофункциональные пероксисиланы, можно получить в условиях радикальной полимеризации блок-сополимеры без заметных включений гомополимера. Этот метод можно применить и к другим мономерам, способным к радикальной полимеризации.

Известно, что свойства полимерных композиционных материалов можно улучшить путем химической модификации поверхности наполнителя веществами, выполняющими одновременно роль инициатора и связующего агента. Такими веществами являются полипероксиды кремния. Известно несколько способов получения пероксидированных наполнителей [111—114]. Нами разработан способ получения модифицированных зернистых наполнителей (аэросил, TiO_2 , Al_2O_3) путем обработки их кремнийорганическими полипероксидами в летучем органическом растворителе [115].

Прививка инициатора к поверхности наполнителя приводит к увеличению скорости термораспада пероксида, закрепленного на поверхности, по сравнению с разложением аналогичного соединения в жидкой фазе. Причина этого заключается в определенной ориентации молекул пероксида в поверхностном слое и в координационном взаимодействии пероксидного кислорода с поверхностными группами или атомами, что вызывает ослабление пероксидной связи. Химическим и электронно-микроскопическим методами показано, что прививка к поверхности аэросила, TiO_2 или Al_2O_3 пероксидов кремния создает на поверхности

наполнителя химически связанные реакционные центры, способные инициировать полимеризацию мономеров и химически прививать полимерную матрицу к наполнителю [116]. Гомолитический распад пероксида, закрепленного на поверхности наполнителя, приводит к образованию двух радикалов, один из которых химически связан с поверхностью и инициирует образование привитого полимера, а другой выходит в объем и либо подвергается дальнейшему разложению, либо инициирует реакцию гомополимеризации.

Полимеризация стирола на поверхности наполнителя, модифицированного полипероксидом кремния, позволяет получить композит, в котором до 30% полимера привито к поверхности наполнителя [115]. Образование привитого продукта имеет место не только в том случае, когда пероксид предварительно закреплен на поверхности, но и тогда, когда полипероксид кремния вводится в чистом виде в систему наполнитель—мономер [115]. Это свидетельствует о том, что полипероксид кремния, растворенный в мономере, в условиях полимеризационного процесса успевает привиться к поверхности и обеспечить прививку полимера примерно в таком же количестве, как и в случае предварительного закрепления этого пероксида на поверхности наполнителя.

Наибольшая скорость привитой полимеризации и максимальный выход привитого полимера достигаются при использовании в качестве модификатора винилтри (*трет*-бутилперокси)силана; прививка к наполнителю осуществляется за счет пероксидных групп, а прививка к полимеру — за счет пероксидного и винильного фрагментов [115].

Исследование свойств полистирольных образцов, наполненных аэросилом или Al_2O_3 , поверхность которых модифицирована кремнийорганическими пероксидами, показало, что композитный полистирол обладает повышенной ударной вязкостью и хорошей твердостью [115].

Рекомендовано использовать ЭОП для отверждения каучуков, в основном кремнийорганических [117—120].

Одним из перспективных методов модификации синтетических материалов является введение в олигомерную цепь пероксидатных групп. При нагревании олигомерных пероксидов генерируются макрорадикалы, рекомбинация которых приводит к формированию трехмерной структуры без дополнительного введения вулканизующих агентов [121].

Нами синтезированы ранее не описанные пероксиолигоорганосиланы, которые могут быть использованы для сшивания кремнийорганических компаундов [122].

Компаунды горячего отверждения нашли широкое применение в различных отраслях народного хозяйства, но в основном в качестве инициатора отверждения используют пероксид дикумила (ПДК), что связано с рядом эксплуатационных трудностей. Процесс протекает в две стадии, на второй выделяется летучий токсичный продукт — ацетофенон, обладающий резким неприятным запахом. Указанных недостатков лишены кремнийорганические пероксиды, такие как $RSi(OO\text{Bu-трет})_3$, где $R=Me$, $CH_2=CH$.

Сравнительное изучение особенностей вулканизации метилвинилфенилсилоксановых олигомеров в присутствии ПДК и кремнийорганических пероксидов $RSi(OO\text{Bu-трет})_3$ показало, что отверждение пероксидами кремния начинается на 10—20° раньше, чем отверждение ПДК, а выделяющиеся при распаде кремнийорганических пероксидов продукты значительно менее токсичны, чем ацетофенон.

Кроме того, образующиеся в присутствии $RSi(OO\text{Bu-трет})_3$ продукты обладают большой прочностью и эластичностью. Это создает реальную перспективу химической активации пероксидов с целью снижения температуры вулканизации.

* * *

Таким образом, в настоящее время можно считать надежно установленным, что электронодонорные и электроноакцепторные соедине-

ния (активаторы) катализируют реакции разложения органических и элементоорганических пероксидов, в том числе в направлении распада их на радикалы в условиях радикальной полимеризации олефиновых мономеров. Эффект активаторов обусловлен специфическим взаимодействием компонентов, входящих в системы активатор—пероксид—мономер, образованием смешанных двойных и тройных комплексов с разным их долевым вкладом в зависимости от природы активатора, пероксида и мономера.

Доноры электронов образуют комплекс с пероксидом за счет взаимодействия p (или π)-электронов с вакантными d -орбиталями гетероэлемента пероксида. Комплексообразование ослабляет пероксидную связь. Константа скорости распада комплекса донор—пероксид имеет величину на несколько порядков выше константы распада чистого пероксида в инертной среде.

В системе мономер—пероксид—кислота Льюиса наряду с двойными комплексами мономер—кислота Льюиса, мономер—пероксид и пероксид—кислота Льюиса образуются лабильные тройные комплексы мономер—кислота Льюиса—пероксид, в которых с атомом металла кислоты Льюиса одновременно координационно связаны и мономер, и пероксид.

Полученные результаты позволяют объяснить поведение органических и элементоорганических пероксидов в реальных полимеризующихся системах и предсказать основные маршруты превращения в них инициаторов. Последнее представляется полезным при решении конкретных задач создания целевых иницирующих систем при получении полимерных материалов с заданными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Иванчев С. С.*//Высокомолекуляр. соединения. А. 1978. Т. 20. С. 1923.
2. *Иванчев С. С.* Радикальная полимеризация. Л.: Химия, 1985. 280 с.
3. *Долгопоск Б. А., Тинякова Е. И.* Генерирование свободных радикалов. М.: Наука, 1982. 252 с.
4. *Кабанов В. А., Zubov B. П., Семчиков Ю. Д.* Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1986. 254 с.
5. *Bamford C. H., Jenkins A. D., Jonston R.*//Proc. Roy. Soc. A. 1957. V. 241. P. 364.
6. *Каргин В. А., Кабанов В. А., Zubov B. П.*//Высокомолекуляр. соединения. 1960. Т. 2. С. 765.
7. *Parriot J., Monteiro R.*//Compt. rend. 1960. V. 251. P. 2026.
8. *Кабанов В. А., Топчиев Д. А.*//Высокомолекуляр. соединения. А. 1971. Т. 13. С. 1321.
9. *Зубов В. П., Кабанов В. А.*//Там же. 1971. Т. 13. С. 1305.
10. *Hirooka M., Yabunchi H., Kowasumi S., Nakagushi K.*//J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1973. V. 11. P. 1281.
11. *Корнильева В. Ф., Мастерова М. Н., Гарина Е. С. и др.*//Высокомолекуляр. соединения. А. 1971. Т. 13. С. 1380.
12. *Лачинов М. Б., Абу эль Хайр, Zubov B. П., Кабанов В. А.*//Там же. 1973. Т. 15. С. 504.
13. *Alexandrov Yu. A., Yablokova N. V., Gorbatov V. V.*//Fundamental research in homogeneous catalysis. N. Y.; L.: Univ. Coll. Station. Texas, 1979. V. 3. P. 359.
14. *Alexandrov Yu. A., Yablokova N. V.*//Quart. Rev. 1982. V. 4. P. 1.
15. *Нистратова Л. Н., Копылова Н. А., Семчиков Ю. Д. и др.*//Высокомолекуляр. соединения. А. 1985. Т. 27. С. 825.
16. *Semchikov Yu. D., Kopylova N. A., Yablokova N. V., Nistratova L. N.*//Europ. Polym. J. 1986. V. 22. P. 569.
17. *Долгопоск Б. А., Тинякова Е. И.* Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов. М.: Наука, 1974. 240 с.
18. *Бейлерян Н. М.* Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Ереван: Ереванский гос. ун-т, 1974. 62 с.
19. *Чалтыкян О. А., Акопян С. А., Бейлерян Н. М., Чалтыкян Р. О.*//Докл. АрмССР. 1972. Т. 54. С. 161.
20. *Ставрова С. Д., Чихачева И. П., Ефремова Е. П. и др.*//IV Всесоюз. конф. по химии орг. пероксидов: Тез. докл. Волгоград, 1980. С. 281; С. 307.
21. *Ставрова С. Д., Чихачева И. П., Мухина М. Л.*//Докл. АН СССР. 1974. Т. 218. С. 1118.
22. *Мухина М. Л., Чихачева И. П., Ставрова С. Д.*//Тр. Моск. ин-та тонкой хим. технол. 1975. Т. 5. С. 65.
23. *Яблоков В. А.*//Успехи химии. 1980. Т. 49. С. 1711.
24. *Яблоков В. А.* Дис. ... д-ра хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1977. 355 с.
25. *Яблоков В. А., Яблокова Н. В., Томадзе А. В.*//Жур. общ. химии. 1979. Т. 49. С. 1171.

26. Спирина И. В., Сергеева В. П., Масленников В. П. и др.//Там же. 1980. Т. 50. С. 1826.
27. Александров Ю. А., Лебедев С. А., Кузнецова Н. В., Разуваев Г. А.//Докл. АН СССР. 1979. Т. 245. С. 842.
28. Весновская Г. И., Барышников Ю. Н.//Радикальные реакции металлоорганических соединений. Горький: Горьк. гос. ун-т, 1986. С. 48.
29. Алясов В. Н., Масленников В. П., Александров Ю. А.//Там же. С. 64.
30. Додонов В. А., Аксенова И. Н.//Там же. С. 83.
31. Александров Ю. А., Горбатов В. В., Цветков В. Г., Яблокова Н. В.//Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. С. 933.
32. Александров Ю. А., Цветков В. Г., Горбатов В. В., Яблокова Н. В.//Там же. 1978. Т. 48. С. 1134.
33. Alexandrov Yu. A., Gorbatov V. V., Yablokova N. V., Tsvetkov V. G.//J. Organometal. Chem. 1978. V. 157. P. 267.
34. Курский Ю. А., Кабанова Е. Г., Яблокова Н. В. и др.//Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. С. 1206.
35. Ионин Б. И., Ершов Б. А., Кольцов И. А.//ЯМР спектроскопия в органической химии. Л.: Химия, 1983. С. 269.
36. Случевская Н. П., Яблоков В. А., Яблокова Н. В., Александров Ю. А.//Журн. общ. химии. 1976. Т. 46. С. 1540.
37. Кабанова Е. Г., Яблокова Н. В., Александров Ю. А. и др.//Химия элементоорганических соединений. Горький: Горьк. гос. ун-т, 1982. С. 37.
38. Горбатов В. В., Яблокова Н. В., Хейдеров В. П., Александров Ю. А.//Там же. 1980. Т. 50. С. 2482.
39. Горбатов В. В., Яблокова Н. В., Александров Ю. А.//Там же. 1980. Т. 50. С. 2274.
40. Александров Ю. А., Горбатов В. В., Яблокова Н. В.//Докл. АН СССР. 1980. Т. 250. С. 623.
41. Горбатов В. В., Яблокова Н. В., Александров Ю. А. и др.//Журн. общ. химии. 1981. Т. 51. С. 1346.
42. Ганюшкин А. В., Иванов В. И., Александров Ю. А.//Химия элементоорганических соединений. Горький: Горьк. гос. ун-т, 1982. С. 53.
43. Горбатов В. В., Яблокова Н. В., Александров Ю. А., Иванов В. И.//Там же. 1983. Т. 53. С. 1752.
44. Яблокова Н. В., Горбатов В. В., Красилов Е. В., Александров Ю. А.//Там же. 1986. Т. 56. С. 642.
45. Горбатов В. В., Курский Ю. А., Александров Ю. А., Яблокова Н. В.//Там же. 1978. Т. 48. С. 365.
46. Додонов В. А., Морозов О. С., Гришин Д. Ф. и др.//Докл. АН СССР. 1980. Т. 225. С. 1123.
47. Брилкина Т. Г., Шушунов В. А.//Реакции металлоорганических соединений с кислородом и перекисями. М.: Наука, 1966. 170 с.
48. Александров Ю. А. Жидкофазное автоокисление элементоорганических соединений. М.: Наука, 1978. 278 с.
49. Ингольд К., Робертс Б. Реакции свободнорадикального замещения. М.: Мир, 1971. 225 с.
50. Реутов О. А., Белецкая И. П., Аргамкина Г. А., Кашин А. Н. Реакции металлоорганических соединений как редокс-процессы. М.: Наука, 1981. С. 279.
51. Масленников В. П. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1977.
52. Screttas C. G., Eastham J. F.//J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. P. 3276.
53. Bawn E. H., Margarisson D., Richardson N. H.//Proc. Chem. Soc. 1959. P. 357.
54. Welch F. J.//J. Polym. Sci. 1962. V. 61. P. 243.
55. Hensen R. L., Nattmann R. R.//J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 2868.
56. Додонов В. А., Гришин Д. Ф., Степовик Л. П., Черкасов В. К.//Журн. общ. химии. 1981. Т. 51. С. 2245.
57. Додонов В. А., Гришин Д. Ф., Черкасов В. К.//Там же. 1982. Т. 52. С. 868.
58. Milovskaya E. B., Zhuravleva T. G., Zamoyskaya L. V.//J. Polym. Sci. C. 1967. N 16. P. 899.
59. Кооп В. Я., Миловская Е. В.//Высокомолекуляр. соединения. Б. 1972. Т. 14. С. 360.
60. Замойская Л. В., Виноградова С. И., Миловская Е. Б.//Там же. 1971. Т. 13. С. 1484.
61. Барышников Ю. Н., Весновская Г. И., Криксбург С. Г.//Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. С. 1603.
62. Миловская Е. Г.//Успехи химии. 1973. Т. 42. С. 881.
63. Додонов В. А.//Металлоорганические соединения и радикалы/Под ред. М. И. Кабачника. М.: Наука, 1985. С. 40.
64. Разуваев Г. А., Лопатин М. А., Додонов В. А.//Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. С. 2494.
65. Furukawa J., Tsuruta T., Shiotani S.//J. Polym. Sci. 1959. V. 40. P. 237.
66. Пат. 6235 Япония//РЖХим. 1965. Т. 1, 320Г.
67. Пат. 1567039 Франция//С. А. 1969. V. 71, 12582Т.
68. Пат. 223034 Швеция//РЖХим. 1969. Т. 23, 37.
69. Миловская Е. Б., Журавлева Т. Г., Долгопольская П. И., Веселова Л. И.//Высокомолекуляр. соединения. А. 1964. Т. 6. С. 412.
70. Миловская Е. Б., Журавлева Т. Г.//Там же. 1964. Т. 6. С. 1035.
71. Миловская Е. Б., Замойская Л. В.//Там же. 1965. Т. 7. С. 670.
72. Миловская Е. Б., Журавлева Т. Г.//Там же. 1967. Т. 9. С. 1128.
73. Кабанова Е. Г., Яблокова Н. В., Александров Ю. А.//Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. С. 646.

74. Копылова Н. А., Яблокова Н. В., Пискарева Т. М. и др.//Высокомолекуляр. соединения. Б. 1987. Т. 29. С. 506.
75. Копылова Н. А., Яблокова Н. В., Козина И. Л. и др.//Там же. 1986. Т. 28. С. 627.
76. Копылова Н. А., Кабанова Е. Г., Яблокова Н. В. и др.//Высокомолекуляр. соединения. А. 1989. Т. 31. С. 301.
77. Эндриус Л., Кифер Р. Молекулярные комплексы в органической химии. М.: Мир, 1967. 207 с.
78. Tasuke S., Okamura S.//J. Polym. Sci. B. 1967. V. 5. P. 95.
79. Голубев В. Б., Зубов В. П., Наумов Г. С. и др.//Высокомолекуляр. соединения. А. 1969. Т. 11. С. 2689.
80. Zubov V. P., Lachinov M. B., Golubev V. V. et al.//J. Polym. Sci. 1968. V. 23. P. 147.
81. Hirai H., Kotiyama M.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1974. V. 12. P. 2701.
82. Kotiyama M., Hirai H.//Ibid. 1976. V. 14. P. 627.
83. Кочнев Н. В., Яблокова Н. В., Курский Ю. А., Александров Ю. А.//Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. С. 384.
84. Яблокова Н. В., Кабанова Е. Г., Горбатов В. В., Александров Ю. А.//Там же. 1988. Т. 58. С. 380.
85. Ikegami T., Hirai H.//J. Polym. Sci. A-1. 1970. V. 8. P. 195.
86. Kotiyama M., Hirai H.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1976. V. 14. P. 183.
87. Fujimori K., Butler G. B.//J. Macromol. Sci. A. 1973. V. 7. P. 387.
88. Furukawa J., Iseda Y., Kobayashi E.//Polym. J. 1971. V. 2. P. 337.
89. Кабанова Е. Г., Яблокова Н. В., Кочнев Н. В., Александров Ю. А.//Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. С. 985.
90. Hirai H., Kotiyama M.//J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 1972. V. 10. P. 925.
91. Александров Ю. А., Яблокова Н. В., Яблоков В. А. и др.//Химия элементоорганических соединений. Горький: Горьк. гос. ун-т, 1979. С. 3.
92. Яблоков В. А., Михлин В. Э., Яблокова Н. В. и др.//Практическое использование кремнийорганических перекисей. Экспресс-информация. М.: НИИТЭХим, 1979. № 3. С. 1.
93. А. с. 1087529 СССР//Б. И. 1984. № 15. С. 88.
94. А. с. 883066 СССР//Б. И. 1981. № 43. С. 105.
95. Лелеков В. Е. Дис. ...канд. хим. наук. Горький: Горьк. гос. ун-т, 1985. 168 с.
96. Александров Ю. А., Лелеков В. Е., Макин Г. И.//Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. С. 1798.
97. Додонов В. А., Гришин Д. Ф., Морозов О. С., Черкасов В. К.//Там же. 1982. Т. 52. С. 71.
98. Колесников Г. С., Федорова Л. С.//Изв. АН СССР. ОХН. 1958. С. 906.
99. Zutty N. L., Welch F. J.//J. Polym. Sci. 1960. V. 43. P. 445.
100. Taninaka T., Uemura H.//J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1978. V. 16. P. 1549.
101. А. с. 272196 СССР//Б. И. 1970. № 18. С. 78.
102. Schulz R. G., Wolf R.//Makromol. Chem. 1967. B. 103. S. 27.
103. Schulz R. G., Wolf R.//Ibid. 1966. B. 99. S. 76.
104. Разуваев Г. А., Додонов В. А., Иванова Ю. А.//Докл. АН СССР. 1980. Т. 250. С. 119.
105. Додонов В. А., Семеничева Л. Л., Горшкова М. Б.//Высокомолекуляр. соединения. Б. 1984. Т. 26. С. 101.
106. Разуваев Г. А., Додонов В. А., Аксенова И. Н.//Там же. 1986. Т. 28. С. 66.
107. Додонов В. А., Аксенова И. Н.//Там же. 1986. Т. 28. С. 422.
108. Коджима К., Есикуни М., Исудзу Д., Умэда С.//Нипон кагаку кайси. 1975. № 12. С. 2221.
109. Свешникова Т. Г., Случевская Н. П., Семчиков Ю. Д. и др.//Высокомолекуляр. соединения. Б. 1979. Т. 21. С. 857.
110. Нистратова Л. Н., Копылова Н. А., Семчиков Ю. Д. и др.//Там же. 1982. Т. 24. С. 913.
111. А. с. 519460 СССР//Б. И. 1976. № 24. С. 79.
112. А. с. 532601 СССР//Б. И. 1976. № 39. С. 60.
113. А. с. 896016 СССР//Б. И. 1982. № 1. С. 120.
114. А. с. 787411 СССР//Б. И. 1980. № 46. С. 97.
115. Яблокова Н. В., Александров Ю. А., Титова О. М.//Высокомолекуляр. соединения. А. 1986. Т. 28. С. 1908.
116. Яблокова Н. В., Ганюшкин А. В., Садиков Г. Б., Александров Ю. А.//Высокомолекуляр. соединения. Б. 1985. Т. 27. С. 553.
117. Пат. 2970982. США//РЖХим. № 963. 18Т138.
118. А. с. 156673 СССР//Б. И. 1963. № 16. С. 51.
119. Пат. 1930574 ФРГ//С. А. 1970. V. 72. С. 67082.
120. Пат. 3631161 США//РЖХим. 1972. 18С448П.
121. А. с. 476292 СССР//Б. И. 1975. № 25. С. 78.
122. Яблокова Н. В., Александров Ю. А., Иванов В. И., Шехтер С. М.//Высокомолекуляр. соединения. Б. 1988. Т. 30. С. 762.

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