

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Ребиндер, Сб. Физико-химическая механика дисперсных структур, изд-во «Наука», 1966, стр. 3.
2. Т. А. Корецкая, Т. И. Соголова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, 949, 1966.
3. Е. Д. Яхнин, Докл. АН СССР, 164, 1107, 1965.
4. Е. Д. Яхнин, Ю. В. Егорова, А. Б. Таубман, Э. И. Школьникова, Коллоидн. ж., 30, 904, 1968.
5. С. Б. Степанов, Биофизика, 7, 725, 1962.
6. Е. Д. Яхнин, Ю. В. Егорова, Э. И. Евко, Докл. АН СССР, 176, 385, 1967.
7. Е. Д. Яхнин, Ю. В. Егорова, Э. И. Евко, Коллоидн. ж., 29, 606, 1967.

УДК 678.01:54

ГИБЕЛЬ АЗОТОКИСНЫХ РАДИКАЛОВ В ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ИНИЦИATORЫ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

О. Н. Карпухин, Т. В. Поколок

Процессы, проходящие в твердой фазе, изучены с кинетической точки зрения недостаточно хорошо. Если в жидкой и газовой фазах кинетическая схема процесса (совокупность элементарных реакций) однозначно количественно характеризуется системой дифференциальных уравнений, то в твердой фазе такого соответствия не установлено [1]. Одной из наиболее подробно исследованных реакций в твердой фазе является гибель свободных радикалов, накопленных в системе различным образом [2]. Гибель радикалов в твердой фазе происходит путем так называемой ступенчатой рекомбинации, суть которой состоит в том, что некоторая доля свободных радикалов, характерная для данной температуры и данной системы, практически не расходуется. Причина и механизм этого явления в настоящее время до конца не выяснены.

Нами была исследована гибель азотокисных радикалов в полистироле, поливинилклогексане и полиметилметакрилате, содержащих инициаторы

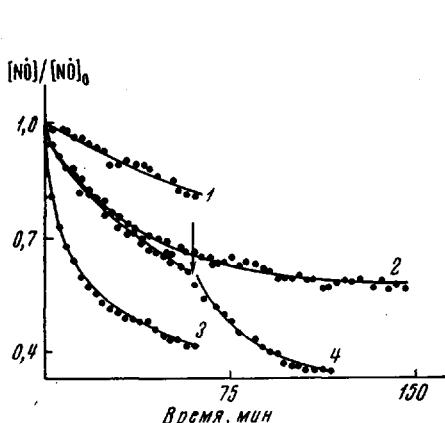


Рис. 1. Изменение концентрации азотокисных радикалов $[NO]$ в полистироле, содержащем $[ДАК]_0 = 6,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Концентрация $[NO]$ (моль/л): 1 — 10^{-3} , 60°; 2 — 10^{-3} , 70°; 3 — $5 \cdot 10^{-4}$, 80°; 4 — 10^{-3} , 70°; в момент, отмеченный стрелкой, температура по-

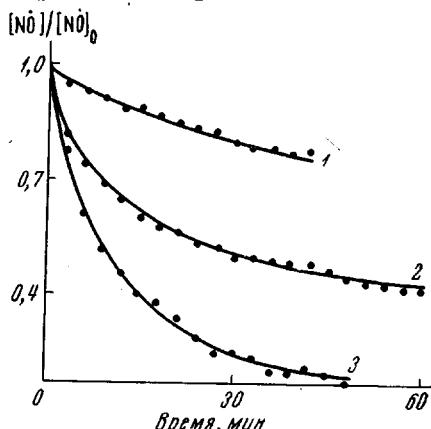


Рис. 2. Изменение концентрации азотокисных радикалов $[NO]$ при 80°:

1 — в поливинилклогексане, $[ДАК]_0 = 6,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[NO]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 2 — в полистироле, $[ДАК]_0 = 6,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[NO]_0 = 10^{-3}$ моль/л; 3 — в полистироле, $[ПБ]_0 = 4,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[NO]_0 = 10^{-3}$ моль/л

ры свободных радикалов (динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) и перекись бензоила (ПБ)). Азотокисные стабильные радикалы используют в качестве счетчиков свободных радикалов, образующихся в системе [3]. Процесс вели при 60—80°, т. е. ниже температуры стеклования полимера,

в условиях, когда скорость распада инициаторов очень мала, и ее можно считать постоянной в течение нескольких часов. Азотокисный радикал (2,2,6,6-тетраметил-1-оксил-4-пиперидиновый эфир *n*-масляной кислоты), синтезированный в лаборатории Розанцева [4], вводили в бензольный раствор полимера вместе с инициатором. Образцы готовили либо в виде пленок, путем полива на стеклянную поверхность, либо лиофилизацией раствора полимера в вакууме [5]. Концентрацию азотокисного радикала регистрировали по спектру ЭПР с помощью спектрометра ЭПР-2-ИХФ с термостатирующим устройством. Характерные зависимости изменения концентрации азотокисного радикала во времени приведены на рис. 1 и 2. Видно, что кинетические кривые имеют характерную форму. Скорость расходования азотокисных радикалов постепенно уменьшается и становится почти равной нулю, хотя концентрация азотокисного радикала еще достаточно велика. Дополнительное повышение температуры образца приводит к появлению ступенчатой зависимости. Концентрация радикалов уменьшается, но не падает до нуля. При использовании разных полимеров с добавками обоих инициаторов изменяются лишь количественные характеристики, но характерная форма кривых сохраняется.

Обнаруженное явление может быть объяснено явлением, аналогичным ступенчатой рекомбинации. Можно предположить, что в полимере существуют области, в которых способна перемещаться свободная валентность, и области, где такое движение невозможно. Поэтому азотокисные радикалы, находящиеся в «замороженных» областях, существуют в полимере достаточно долго, так как к ним не могут подойти свободные радикалы, образовавшиеся в результате распада инициатора.

Выводы

Скорость расходования азотокисных радикалов в полистироле, поливинилхлорексане, полиметилметакрилате, содержащих инициаторы свободных радикалов, при 60—80° уменьшается во времени. Замедление расходования стабильных радикалов определяется временем проведения процесса, а не их начальной концентрацией.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
2 VIII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. С. Лебедев, Кинетика и катализ, 8, 245, 1967.
2. С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, Успехи химии, 26, 720, 1967.
3. А. Л. Бучаченко, Стабильные радикалы, Изд-во АН СССР, 1963.
4. Э. Г. Розанцев, Ю. Г. Мамедова, М. Б. Нейман, Изв. АН СССР, Отд. хим., 1962, 2250.
5. Л. В. Титкова, Диссертация, 1968.

УДК 66.095.26:678.(744+746)-13

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2-ВИНИЛПИРИДИНА С ВИНИЛБУТИЛОВЫМ ЭФИРОМ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, В. Н. Кашиева

Сополимеры с регулярным чередованием мономерных звеньев обладают ценными свойствами, отличающими их от статистических сополимеров, например поверхностной активностью [1]. К сожалению, число мономерных пар, образующих при радикальной сополимеризации регулярно чередующийся сополимер, крайне незначительно. В настоящей работе приведены данные, из которых следует, что в определенных условиях