

УДК 66.095.26:661.729:678.746

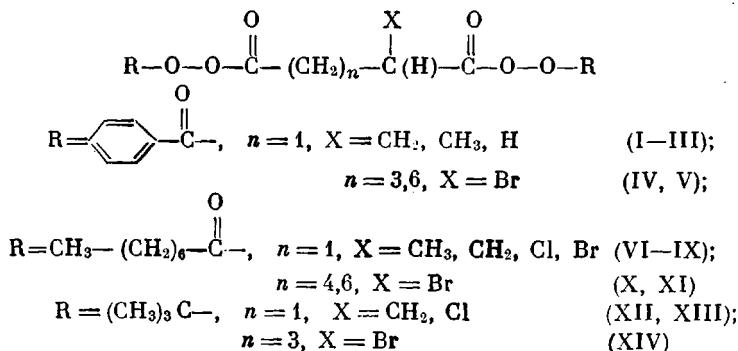
**ДИПЕРЕКИСИ С РАЗЛИЧНОЙ ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТЬЮ  
ПЕРЕКИСНЫХ ГРУПП КАК ИНИЦИАТОРЫ РАДИКАЛЬНОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И БЛОК-СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

*A. И. Присяжнюк, С. С. Иванчев*

В работе [1] были исследованы симметричные диперекисные соединения с одинаковыми по характеру перекисными группами в качестве инициаторов радикальной полимеризации. В данном сообщении рассмотрена инициирующая активность диперекисей с неодинаковыми по термоустойчивости перекисными группами. Внимание к этим диперекисям определяется особенностями их термического разложения [2, 3], что в существенной степени может сказаться на кинетике полимеризации и, возможно, позволит повысить молекулярный вес образующихся полимеров при сохранении высоких скоростей полимеризации.

Ступенчатое разложение этого типа диперекисей позволяет в определенном температурном интервале использовать их для введения концевых перекисных групп в полимер и получения блок-сополимеров [4].

В качестве объектов исследования были взяты соединения общего строения:



Синтез и свойства диперекисей описаны нами ранее [2, 3]. Различная термоустойчивость двух перекисных групп в молекуле диперекиси определяется заместителем в *α*-положение к одной из ацильных перекисных групп [5]. Параметры кинетики термического разложения диперекисей, не описанных нами ранее [2, 3], приведены в табл. 1.

Мы видим, что константы скорости и энергии активации реакции разложения двух перекисных групп диперекиси значительно различаются. Это различие можно варьировать, меняя характер замещающей группы и величину метиленового мостика между перекисными группами в молекуле диперекиси.

Скорость полимеризации стирола изучали в блоке дилатометрическим методом при 60 и 70° для диацильных диперекисей и 95 и 105° для диперэфиров. Концентрация инициатора менялась в пределах 0,1—0,01 моль/л стирола.

На рис. 1 приведены в качестве примера кривые накопления полистирола при инициировании полимеризации диперекисью VIII. Из рис. 1 видно, что кривые накопления полимера как бы состоят из двух прямолинейных участков, имеющих разный наклон к оси времени. Такой характер кривых накопления полимера можно объяснить различием в термоустойчи-

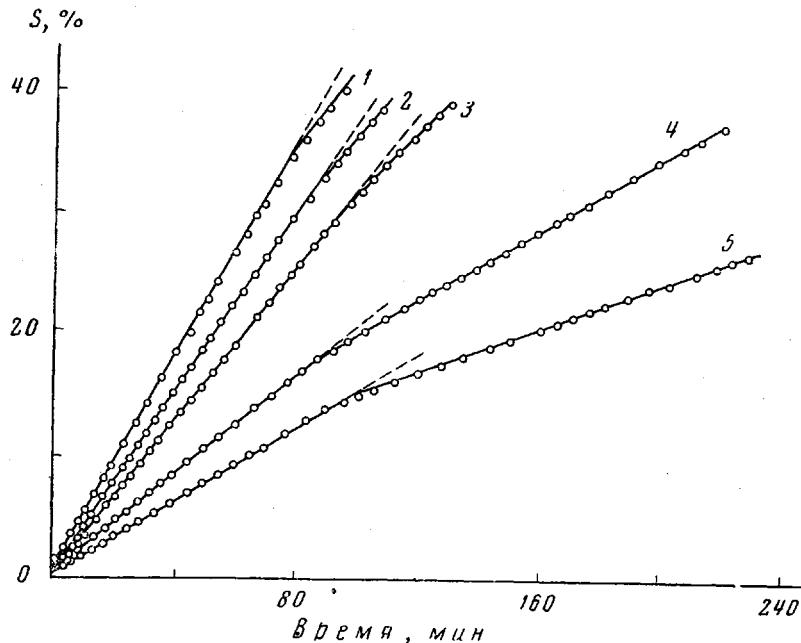


Рис. 1. Накопления полистирола ( $S$ ) на начальной стадии полимеризации при  $70^\circ$  в зависимости от концентрации инициатора VIII (моль/л):

1 — 0,1, 2 — 0,075, 3 — 0,05, 4 — 0,025, 5 — 0,01

вости двух перекисных групп. Вначале инициирование полимеризации идет радикалами, образующимися при распаде более лабильной перекисной группы. После ее исчерпания полимеризация инициируется радикалами, образующимися при разложении более стабильной перекисной группы молекулы диперекиси.

Таблица 1  
Свойства некоторыхmono- $\alpha$ -замещенных диперекисей

Соединение *	к <sub>разл</sub> · 10 <sup>5</sup> , сек <sup>-1</sup>								E <sub>акт</sub> , ккал/моль	
	иодометрия								метод ингибиования	
	70°		75°		85°		85°		$k_1$	$k_2$
	$k_1$	$k_2$	$k_1$	$k_2$	$k_1$	$k_2$	$k_1$	$k_2$		
I	56,30	1,87	86,3	3,62	169,0	10,0	—	—	20,0	27,5
II	27,40	1,26	42,6	2,40	96,0	8,7	—	—	19,8	27,8
III	—	0,77	—	1,42	—	5,4	—	—	—	30,0
V	48,00	3,87	76,4	7,22	200,0	20,2	213,0	24,1	21,0	26,5
VI	54,80	5,88	95,8	10,60	261,0	38,4	256,0	32,2	23,0	31,3
VII	32,3	2,80	54,7	5,60	128,0	19,2	—	—	22,2	30,5
VIII	20,2	2,42	32,3	4,83	85,0	15,8	—	—	22,8	30,2
IX	15,2	1,82	27,4	3,83	69,7	11,5	76,5	1,83	23,1	30,2
XI	64,6	5,23	117,1	10,8	300,0	37,2	—	—	23,8	31,0
XIII **	27,4	1,22	59,0	3,83	152,0	10,0	—	—	24,6	34,3
	(105°)		(115°)		(125°)					

\* Соединения IV, X, XII и XIV описаны в [3].

\*\* Термическое разложение проводили при 105, 115 и 125°.

На рис. 2 приведены кривые зависимости скорости полимеризации стирола от концентрации диперекисей различного строения. Мы видим, что для всех исследованных диперекисей скорость полимеризации пропорциональна концентрации диперекиси в степени  $0,5 \pm 0,02$ . Рассчитанная из экспериментальных данных скоростей полимеризации энергия активации реакции инициирования оказалась для арилалифатических диперекисей равной  $21 \pm 2$  ккал/моль, для алифатических —  $22 \pm 2$  ккал/моль, что удовлетворительно согласуется с энергией активации реакции термического разложения менее устойчивой перекисной группы молекулы диперекиси (табл. 1). Это также указывает на то, что в начальный период полимеризации инициирование происходит в основном радикалами, образующимися при распаде лабильной О—О-связи.

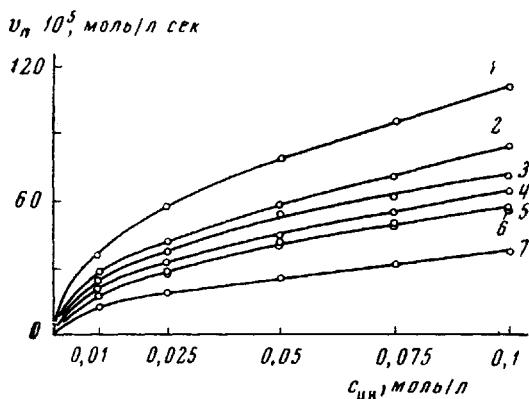


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации стирола от концентрации диперекисей различного строения при 70°:

1 — VI, 2 — VII, 3 — I, 4 — VIII, 5 — IX, 6 — II, 7 — III

алифатических и алифатических диперекисей — не наблюдается. Так, например, константы скорости термического разложения ( $k_1$ ) для I и VI близки, в то время как скорость полимеризации в случае VI больше в 2 раза. Эти отклонения следует связывать с различной эффективностью инициирования полимеризации диперекисями.

Методом вязкости определены молекулярные веса образующихся полистиролов на начальной стадии полимеризации (10%) и при завершении процесса (100%). Рассчитаны и сопоставлены средние длины полимерных цепей в зависимости от применяющихся диперекисных инициаторов. В табл. 2 приведены значения скоростей полимеризации, средние длины полимерных цепей полимеров, выделенных при превращениях, равных 10 и 100%, вычисленные из основного кинетического уравнения длины полимерных цепей и энергии активации инициирования полимеризации.

Из данных табл. 2 можно констатировать закономерное увеличение молекулярных весов при уменьшении концентрации инициатора и понижении температуры полимеризации. С глубиной превращения мономера в полимер молекулярный вес полистиролов возрастает в 2—5 раз. Влияние заместителя в молекуле диперекиси на молекулярный вес полимеров сказывается только на начальной стадии полимеризации и изменяется симбатно скорости термического разложения перекисных групп диперекисей. При 100%-ном превращении мономера характеристическая вязкость полистиролов практически не зависит от характера заместителя. Сопоставление  $\bar{P}_n$  и  $\bar{P}_{\text{выч}}$  показывает удовлетворительную сходимость результатов расчета и эксперимента, если учесть возможную реакцию передачи цепи через инициатор. Коэффициенты передачи цепи через инициатор ( $P_i$ ), рассчитанные из данных, полимеризации, константы скорости инициирования ( $k_i$ ) и эффективности инициирования ( $f$ ), сведены в табл. 3.

Таблица 2  
Скорость полимеризации ( $v_p$ ), средние коэффициенты полимеризации ( $\bar{P}_{1n}$ ) и ( $\bar{P}_{\text{выч}}$ )  
полимеров, выделенных при 10%-ном превращении, средние длины полимерных цепей  
( $\bar{P}_{2n}$ ) при 100%-ном превращении и энергия активации инициирования  
полимеризации ( $E_i$ )

Соединение	Температура полимеризации, °C	Параметры	Концентрация инициатора, моль/л					$E_i$ , ккал/моль
			0,1	0,075	0,05	0,025	0,01	
I	60	$v_p \cdot 10^4$	3,60	3,11	2,39	1,76	1,10	22,1
		$\bar{P}_{1n}$	133	165	202	295	396	
		$\bar{P}_{\text{выч}}$	156	181	236	320	510	
	70	$v_p \cdot 10^4$	7,35	6,22	5,52	3,78	2,55	—
		$\bar{P}_{1n}$	108	119	142	214	366	
		$\bar{P}_{\text{выч}}$	133	158	177	258	381	
II	60	$v_p \cdot 10^4$	2,75	2,34	1,86	1,26	0,90	22,2
		$\bar{P}_{1n}$	195	227	352	554	799	
		$\bar{P}_{\text{выч}}$	357	422	525	728	1009	
	70	$v_p \cdot 10^4$	5,65	5,00	4,11	2,92	1,85	—
		$\bar{P}_{1n}$	136	167	225	341	538	
		$\bar{P}_{\text{выч}}$	173	195	239	317	530	
III	70	$v_p \cdot 10^4$	3,80	3,32	2,76	1,94	1,28	—
		$\bar{P}_{1n}$	177	208	268	396	587	
		$\bar{P}_{\text{выч}}$	265	294	354	503	751	
	70	$v_p \cdot 10^4$	187	227	281	554	1023	—
		$\bar{P}_{1n}$	119	142	192	301	489	
		$\bar{P}_{\text{выч}}$	157	181	218	305	478	
IV	70	$v_p \cdot 10^4$	6,23	5,39	4,50	3,22	2,03	—
		$\bar{P}_{1n}$	240	295	442	985	1762	
		$\bar{P}_{\text{выч}}$	240	295	442	985	1762	
	70	$v_p \cdot 10^4$	7,73	6,69	5,50	3,74	2,44	—
		$\bar{P}_{1n}$	83	105	142	189	309	
		$\bar{P}_{\text{выч}}$	126	146	178	263	400	
V	70	$v_p \cdot 10^4$	202	240	323	638	1628	—
		$\bar{P}_{1n}$	93	104	130	195	267	
		$\bar{P}_{\text{выч}}$	96	102	124	170	262	
	70	$v_p \cdot 10^4$	267	366	489	947	1968	—
		$\bar{P}_{1n}$	10,95	9,50	7,87	5,74	3,39	
		$\bar{P}_{\text{выч}}$	104	130	165	202	323	
VI	70	$v_p \cdot 10^4$	115	137	169	237	352	—
		$\bar{P}_{1n}$	240	442	587	1103	1807	
		$\bar{P}_{\text{выч}}$	240	442	587	1103	1807	
	70	$v_p \cdot 10^4$	8,55	7,16	5,81	4,13	2,78	19,5
		$\bar{P}_{1n}$	104	130	165	202	323	
		$\bar{P}_{\text{выч}}$	115	137	169	237	352	
VII	70	$v_p \cdot 10^4$	240	442	587	1103	1807	—
		$\bar{P}_{1n}$	142	165	189	281	456	
		$\bar{P}_{\text{выч}}$	149	177	216	296	467	
	70	$v_p \cdot 10^4$	295	366	458	1023	1807	—
		$\bar{P}_{1n}$	142	165	189	281	456	
		$\bar{P}_{\text{выч}}$	149	177	216	296	467	
VIII	70	$v_p \cdot 10^4$	295	366	458	1023	1807	—
		$\bar{P}_{1n}$	142	165	189	281	456	
		$\bar{P}_{\text{выч}}$	149	177	216	296	467	
	70	$v_p \cdot 10^4$	295	366	458	1023	1807	—
		$\bar{P}_{1n}$	142	165	189	281	456	
		$\bar{P}_{\text{выч}}$	149	177	216	296	467	
IX	70	$v_p \cdot 10^4$	295	366	458	1023	1807	—
		$\bar{P}_{1n}$	188	220	267	371	578	
		$\bar{P}_{\text{выч}}$	169	193	222	322	490	
	70	$v_p \cdot 10^4$	295	366	458	1142	2156	24,7
		$\bar{P}_{1n}$	188	220	267	371	578	
		$\bar{P}_{\text{выч}}$	169	193	222	322	490	
X	70	$v_p \cdot 10^4$	295	366	458	1142	2156	24,7
		$\bar{P}_{1n}$	75	88	107	154	214	
		$\bar{P}_{\text{выч}}$	80	89	104	148	236	
	70	$v_p \cdot 10^4$	119	227	337	708	1830	22,5
		$\bar{P}_{1n}$	75	88	107	154	214	
		$\bar{P}_{\text{выч}}$	80	89	104	148	236	
XI	70	$v_p \cdot 10^4$	119	227	337	708	1830	22,5
		$\bar{P}_{1n}$	99	119	161	202	295	
		$\bar{P}_{\text{выч}}$	71	83	109	141	220	
	70	$v_p \cdot 10^4$	256	309	427	871	1892	22,4
		$\bar{P}_{1n}$	99	119	161	202	295	
		$\bar{P}_{\text{выч}}$	71	83	109	141	220	
XII	95	$v_p \cdot 10^4$	427	489	761	1285	1650	—
		$\bar{P}_{1n}$	153	189	276	337	673	
		$\bar{P}_{\text{выч}}$	346	386	417	567	817	
	95	$v_p \cdot 10^4$	427	489	761	1285	1650	—
		$\bar{P}_{1n}$	153	189	276	337	673	
		$\bar{P}_{\text{выч}}$	346	386	417	567	817	

Таблица 2 (продолжение)

Соединение	Температура полимеризации, °C	Параметры	Концентрация инициатора, моль/л					$E_{\text{и}}$ , ккал/моль
			0,1	0,075	0,05	0,025	0,01	
XIII	105	$v_{\text{n}} \cdot 10^4$	19,13	16,48	14,58	10,35	—	—
		$\bar{P}_{1n}$	202	240	281	411	—	—
		$\bar{P}_{\text{выч}}$	284	331	372	527	—	—
XIV	105	$\bar{P}_{2n}$	352	427	538	853	1432	—
		$v_{\text{n}} \cdot 10^4$	17,20	14,40	12,58	8,60	6,30	—
		$\bar{P}_{1n}$	295	309	411	579	985	—
		$\bar{P}_{\text{выч}}$	318	377	435	633	862	—
		$\bar{P}_{2n}$	366	427	522	657	1142	—

Сопоставление значений  $\Pi_{\text{i}}$  для замещенных и незамещенных диперекисей показывает, что введение заместителя приводит к увеличению доли реакции передачи через инициатор. Аналогичный эффект был отмечен ранее в работе [6]. Следует также подчеркнуть отсутствие прямолинейности на графике зависимости  $\left(\frac{1}{P} - c_m\right) / c_i = F(1/v_n)$  для некоторых алифатических диперекисей, что указывает на частичный обрыв полимерных цепей на первичных радикалах инициатора.

Таблица 3

Зависимость констант инициирования ( $k_{\text{i}}$ ) и эффективности инициирования ( $f$ ) полимеризации от природы диперекисей

Соединение	Температура полимеризации, °C	$k_{\text{i}} \cdot 10^6$	$f$ из данных о полимеризации	$f_{\text{сум}}$ из данных ингибированного распада	$\Pi_{\text{i}}$
I	70	11,80	—	0,44	0,13
II	70	6,86	—	—	0,16
III	70	4,20	—	—	0,09
IV	70	8,20	—	—	0,21
V	70	12,13	—	0,30	0,50
VI	70	25,61	0,20	0,38	0,27
VII	70	15,00	0,27	0,41	0,24
VIII	70	8,70	0,23	0,38	0,23
IX	70	7,50	0,21	—	0,25
X	70	37,80	0,24	—	0,33
XI	70	39,20	0,23	—	0,33
XII	105	15,80	0,36	—	0,20

Учитывая значительное различие в скорости распада двух перекисных групп диперекисей, можно допустить, что в полимеризационной системе перекисные группы будут вести себя как две самостоятельные О—О-связи. В этом случае должна наблюдаться различная эффективность инициирования при разложении двух перекисных групп диперекиси. Известно, что диацильные перекиси, содержащие заместители в  $\alpha$ -положении к ацильной группе, характеризуются малой эффективностью инициирования по сравнению с перекисями ацилов нормального строения [7]. В табл. 3 приведены результаты определения  $f$  из данных кинетики полимеризации на начальной стадии. Низкие значения  $f$  вполне согласуются с тем, что инициирование полимеризации осуществляется в результате разложения перекисной группы, находящейся у заместителя. Моноперекисные соединения аналогичного строения также характеризуются низкими  $f$  [5, 7]. Суммарную эффективность инициирования  $f_{\text{сум}}$  для обеих перекисных групп диперекиси определяли методом ингибирования (ингибитор —  $I_2$ ). Значения  $f_{\text{сум}}$ , приведенные в табл. 3, хорошо согласуются с суммарной эффективностью для моноперекисей аналогичного строения [5, 8], что подтверждает

допустимость представления о независимости разложения двух перекисных групп диперекиси.

Обращает на себя внимание резкое возрастание  $\bar{P}$  с глубиной превращения в 2–5 раз (табл. 2). Рост  $\bar{P}$  выражен значительно сильнее, чем для моноперекисей [9] и симметричных диперекисей [1].

С целью выяснения причин роста  $\bar{P}$  с глубиной превращения нами рассмотрены кривые молекулярновесового распределения (МВР) полистиролов, полученных на различных стадиях полимеризации в присутствии ди-

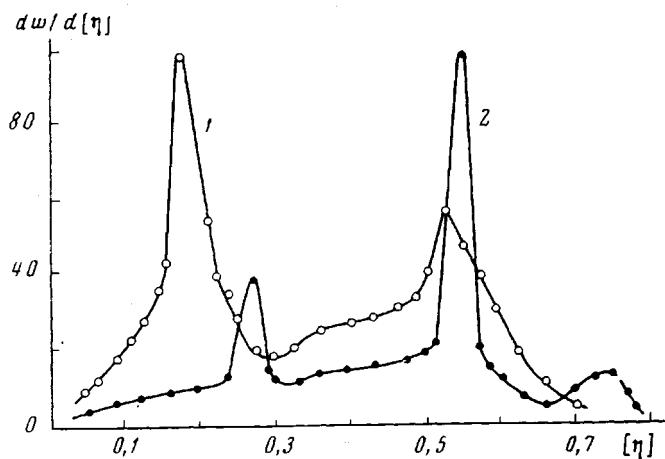


Рис. 3. Дифференциальные кривые МВР полистиролов, полученных при инициировании диперекисью VII при  $70^\circ$  и концентрации инициатора 0,05 моль/л; глубина конверсии 10 (1) и 100% (2)

перекиси VII (рис. 3). Фракционирование проводили на колонке по методике [10].

Кривые МВР для полистиролов, полученных в присутствии симметричных диперекисей, унимодальны и напоминают кривые МВР полистиролов, полученных в присутствии моноперекисей [1]. Для полистирола, полученного с применением в качестве инициатора диперекиси VII, на глубине превращения 10% кривая МВР бимодальна и имеет два максимума: более высокий максимум при  $[\eta] = 0,18$  и слабо выраженный максимум при  $[\eta] = 0,52$ .

В конце процесса полимеризации характер расположения максимумов на кривых МВР изменяется. Заметного смещения максимумов в область более высоких значений  $[\eta]$  не наблюдается, однако высота максимумов меняется существенно: интенсивность первого уменьшается, второго — резко возрастает. Бимодальный характер кривых МВР и различие в интенсивности максимумов дифференциальных кривых еще раз подтверждает особенности кинетики разложения диперекисей. В начальный период образования полимера происходит вследствие разложения менее устойчивой перекисной связи, и поэтому на кривой МВР полимера максимум в области низких значений  $[\eta]$  значительно интенсивнее. Второй максимум связан с инициированием полимеризации в результате разложения другой, более стабильной перекисной группы, которая в основном входит в состав уже образовавшегося полимера. Это приводит к росту  $[\eta]$  и увеличению высоты максимума в области больших  $[\eta]$ . Появление третьего, слабо выраженного максимума в области  $[\eta] = 0,7$ –0,75 на кривой МВР можно объяснить статистическим распределением концевых перекисных групп в полимере. Некоторая часть макромолекул содержит две перекисные группы, в то время как часть макромолекул не имеет перекисных групп. В первом

случае рост макромолекул будет идти одновременно с обеих концов, и величина  $[\eta]$  будет значительно больше. Поэтому кривые МВР полимеров в конце полимеризации могут иметь trimodalный характер.

Значительное увеличение  $[\eta]$  по ходу полимеризации и бимодальный характер кривых МВР указывает на то, что на глубоких стадиях превращения в образовании макромолекул существенную роль играют «активные» макромолекулы, содержащие концевые группы. Если проводить полимеризацию в таких температурных условиях, когда разложение второй перекисной группы, входящей в полимер, практически не происходит, можно на основе рассмотренных диперекисей предложить простую схему

Таблица 4

**Вхождение перекисных концевых групп в полимер при инициировании полимеризации замещенными диперекисями**

( $c_1$ ,  $c_2$  и  $c_3$  — концентрация активного кислорода в полимере, %;  $c_1$  определяли иодометрически,  $c_2$  — по данным ИК-спектроскопии,  $c_3$  рассчитана при предположении наличия одной перекисной группы в макромолекуле полимера)

Мономер	Инициатор	Температура, °C	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_1/c_3$	$c_2/c_3$
Стирол	I	60	0,08	0,09	0,06	1,30	1,50
Метилметакрилат	I	60	0,143	—	0,158	0,90	—
Стирол	IX	70	0,107	—	0,093	1,21	—
Стирол	XII	95	0,103	0,136	0,076	1,35	1,80

для получения блок-сополимеров типа А — В. Суть ее такова: полимеризация одного из мономеров проводится в температурном режиме и при продолжительности полного разложения менее устойчивой перекисной группы; полученный полимер с перекисными концевыми группами растворяется во втором мономере, который полимеризуется при более высокой температуре с образованием блок-сополимера.

Таблица 5

**Характеристические вязкости исходных «активных» полимеров и образующихся блок-сополимеров**

Блок-сополимер	Перекись	Температура полимеризации, °C	исходного полимера	[η]				
				соотношение полимер : мономер				
				1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4	1 : 5
Полистирол — метилметакрилат	I	85	0,12	0,28	0,61	0,78	0,99	1,14
Полиметилметакрилат — стирол	I	85	0,08	0,78	1,15	1,81	1,86	2,36
Полистирол — метилметакрилат	IX	85	0,19	0,76	1,22	1,64	1,84	2,05

Приведенная выше схема получения блок-сополимеров была нами подтверждена экспериментально.

В табл. 4 приведены условия проведения первой стадии полимеризации, т. е. получение активного полимера. Здесь же приведены результаты количественного определения концевых перекисных групп (после трехкратного переосаждения с целью удаления неразложившейся перекиси). Как видно из табл. 4, в результате первой стадии полимеризации получаются полимеры, содержащие в среднем около одной концевой перекисной группы на макромолекулу. Полученный этим способом полимер растворяли в метилметакрилате (стироле) при весовом соотношении полимер : мономер, равном 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 5, и проводили вторую ста-

дию, блок-сополимеризации, при температурах для I и XI — 85°, XII — 115°.

На рис. 4 приведены кривые накопления полимера на второй стадии полимеризации. Как видно из рисунка, скорость второй стадии полимеризации зависит от количества взятого активного полимера.

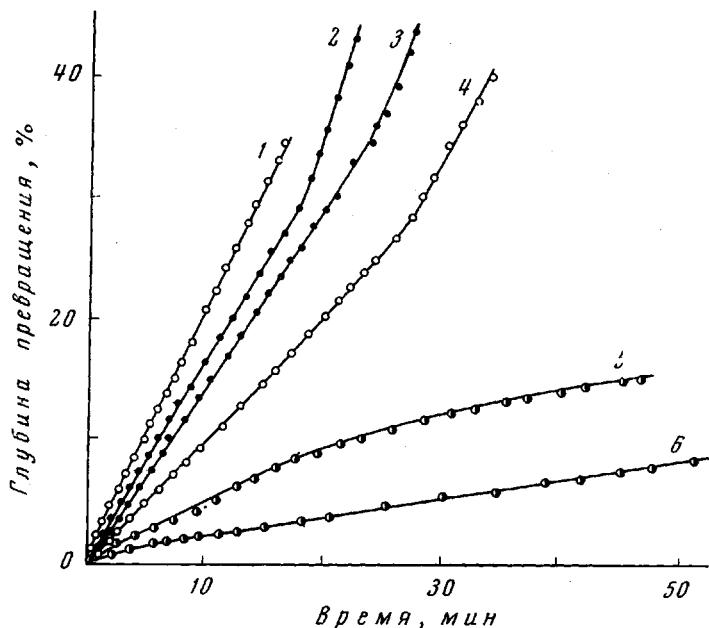


Рис. 4. Накопление блок-сополимера в зависимости от времени:

1, 4 — инициатор V, соотношение полистирол : метилметакрилат = 1 : 1 и 1 : 5 соответственно; 2, 3 — инициатор I, соотношение полистирол : метилметакрилат = 1 : 2 и 1 : 3 соответственно; 5, 6 — инициатор I, соотношение полиметилметакрилат : стирол = 1 : 1 и 1 : 2 соответственно

В табл. 5 приведены результаты измерений характеристических вязкостей полимеров с концевыми перекисными группами и блок-сополимеров, полученных на их основе.

Таблица 6

Определение гомополимеров в блок-сополимере

Блок-сополимер	Исходное соотношение полимер : мономер	Содержание в продукте реакции, %		
		полистирола	полиметилметакрилата	блок-сополимера
Полистирол — метилметакрилат	1 : 2	15,7	11,3	73,0
Полистирол — метилметакрилат	1 : 3	8,5	16,5	75,0
Полистирол — метилметакрилат	1 : 4	5,0	17,0	78,0

Как видно из рис. 4 и табл. 5, скорость блок-сополимеризации, состав образующихся блок-сополимеров и длину блоков в блок-сополимере можно регулировать, изменяя концентрацию инициатора, мономера, активного полимера и температурный режим на обеих стадиях полимеризации.

Важной характеристикой процесса получения блок-сополимеров является чистота образующегося блок-сополимера (отсутствие гомополимеров),

Для определения чистоты блок-сополимера гомополимеры отмывали селективным растворением. Разделение проверяли по ИК-спектрам.

В табл. 6 приведены результаты определения примесей гомополимеров в блок-сополимере. Из таблицы видно, что содержание блок-сополимера при использовании данных инициаторов не ниже 70 %.

Таким образом, экспериментальные результаты позволяют утверждать, что диперекиси, полученные на основе  $\alpha$ -замещенных двухосновных алифатических кислот, могут быть эффективными инициаторами для получения полимеров с концевыми перекисными группами и блок-сополимеров.

### Выводы

1. Изучена кинетика полимеризации стирола, инициированная 14 ацильными диперекисными соединениями различного строения с неодинаковыми по термоустойчивости перекисными группами. Различие в термоустойчивости перекисных групп достигается введением заместителя в  $\alpha$ -положение к одной из ацильных групп диперекиси. Показан ступенчатый характер кинетики полимеризации, обусловленный различной скоростью разложения двух перекисных групп диперекисного инициатора.

2. Определены скорости и эффективности инициирования и энергии активации реакции инициирования полимеризации, коэффициенты переноса цепи на инициатор, средние длины полимерных цепей образующегося полистирола в зависимости от строения диперекисного инициатора.

3. Анализ данных изменения  $[\eta]$  образующихся полимеров с глубиной превращения и кривых МВР полимеров показывает, что при инициировании полимеризации исследуемыми диперекисями на первой стадии происходит образование макромолекул с перекисными концевыми группами. Это позволяет форсировать процесс полимеризации без существенного уменьшения  $[\eta]$  образующихся полимеров.

4. С учетом ступенчатого процесса полимеризации с применением исследуемых диперекисей предложен удобный и простой двухступенчатый способ получения блок-сополимеров. Температурный режим двух стадий блок-сополимеризации определяется строением диперекисного инициатора.

Одесский государственный  
университет им. И. И. Мечникова

Поступила в редакцию  
4 III 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Еригова, С. С. Иванчев, Высокомолек. соед., А11, 2082, 1969.
2. С. Г. Еригова, А. И. Присяжнюк, С. С. Иванчев, Ж. общ. химии, 38, 2416, 1968.
3. А. И. Присяжнюк, С. С. Иванчев, Ж. органич. химии, 5, 1172, 1969.
4. С. С. Иванчев, А. И. Юрженко, В. И. Галибей, А. И. Присяжнюк, Ю. Н. Анисимов, Авт. свид. 218431, 1967; Бюлл. изобретений, 1968, № 17.
5. В. И. Галибей, С. Г. Еригова, С. С. Иванчев, А. И. Юрженко, Укр. хим. ж., 33, 191, 1967.
6. В. И. Галибей, Диссертация, 1965.
7. В. Н. Золотова, Е. Т. Денисов, С. С. Иванчев, Т. Г. Подлипная, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, № 10.
8. В. И. Галибей, С. С. Иванчев, А. И. Юрженко, Высокомолек. соед., 7, 1746, 1965.
9. С. С. Иванчев, В. И. Галибей, А. И. Юрженко, Высокомолек. соед., 7, 74, 1965.
10. C. D. Baker, J. P. Williams, J. Chem. Soc., 1956, 2352.

DIPEROXIDES WITH DIFFERENT THERMOSTABILITY OF PEROXIDE  
GROUPS AS INITIATORS OF RADICAL POLYMERIZATION  
AND BLOCK-COPOLYMERIZATION

*A. I. Prisyazhnuk, S. S. Ivanchev*

Summary

Initiating activity of 14 diacylperoxides with different thermostability of peroxide groups has been studied. Rates and activation energies of polymerization, average molecular weights and molecular weight distributions (MWD) have been determined. Comparison experimentally determined decomposition rates, polymerization rates, average molecular weights and MWD of the polymers enables to clarify the initiation mechanism. Possibility of effective application of the diperoxides for preparation of the polymers with peroxide end groups and block-copolymers of A—B tape has been shown.

---