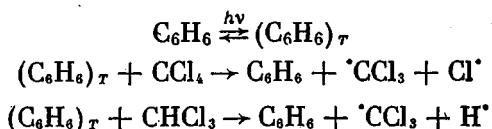


При облучении ПЭП, сорбировавших бензол и  $\text{CHCl}_3$  или бензол и  $\text{CCl}_4$ , происходит эффективное сшивание полимера (рис. 2). Сами бензол или  $\text{CHCl}_3$  не сенсибилизировали к  $\lambda = 253,7 \text{ мкм}$  процесс образования сетчатой структуры в ПЭ. В присутствии  $\text{CCl}_4$  реакция проходила, но ее скорость была значительно меньшей, чем в случае одновременного содержания в ПЭП  $\text{CCl}_4$  и бензола. Порядок реакции по интенсивности света, определенный в опытах с  $I_1 = 3,0 \cdot 10^{15}$  и  $I_2 = 0,8 \cdot 10^{15} \text{ кв/сек}$  во всех случаях был равен 0,5, что свидетельствует об одноквантовом механизме инициирования процесса.

Полученные данные позволяют предположить, что роль бензола заключается в фотосенсибилизации реакции распада  $\text{CCl}_4$  или  $\text{CHCl}_3$ . Основываясь на данных работы [1], процессы фотосенсибилизированного бензолом распада  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CHCl}_3$  можно представить схемой



Радикалы  $\text{CCl}_3^\cdot$ ,  $\text{Cl}^\cdot$  или  $\text{H}^\cdot$  акцептируют атомы водорода от метиленовых групп макромолекул ПЭ. Рекомбинация последних приводит к образованию поперечных связей в полимере.

### Выходы

Показано, что в присутствии бинарных сенсибилизаторов ( $\text{CCl}_4$  + бензол и  $\text{CHCl}_3$  + бензол) происходит смещение в длинноволновую область излучения процесса, вызывающего структурирование пленок полиэтилена высокого давления.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
26 V 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Unger, G. P. Semeluk, Canad. J. Chem., 44, 1427, 1966; G. U. Oster, H. P. Kallmann, Nature, 194, 1033, 1962.
2. А. Вайсберг, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 393.
3. А. А. Качан, Г. В. Чернявский, В. А. Шрубович, Высокомолек. соед., A9, 1076, 1967.

УДК 66.095.264:541.64

### ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ ИНИЦИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В ЭМУЛЬСИИ, СТАБИЛИЗИРОВАННОЙ БРОМИСТЫМ 1-ОКТАДЕЦИЛАМИДОМ НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ

*В. А. Вильшанский, А. И. Юрченко, И. Н. Кирченко*

Процессы полимеризации в эмульсиях с применением эмульгаторов класса замещенных бромистого 1-алкилпиридиния исследованы в работах [1—4]. Особенностью данных эмульгаторов является их способность активировать распад гидроперекиси кумола и сосредоточивать инициирование в зоне адсорбционных слоев.

Эффективность активирующего действия замещенных бромистых 1-алкилпиридиниев на распад перекисных соединений в значительной мере определяется наличием электроотрицательного заместителя в  $\beta$ -положении пиридиниевого цикла и концентрацией гидроксильных групп в растворе, что может быть связано с переходом четвертичного алкилпиридиниевого иона в псевдоосновную форму. Последняя может принимать участие в процессе инициирования по установленным схемам взаимодействия перекисей с третичными аминами [5, 6].

Как было установлено, наиболее активным в ряду исследованных эмульгаторов является бромистый 1-октадециламид никотиновой кислоты (БОНК), поэтому представляло интерес изучить скорость инициирования полимеризационного процесса в его присутствии.

Изучение скорости инициирования полимеризации стирола в эмульсии, стабилизированной БОНК, было начато с выяснения влияния pH среды. Опыты проводили при pH = 5, 7 и 9 с эквимолярными соотношениями эмульгатора и гидроперекиси кумола (по 0,01 моль/л) при температуре 60° и при различных добавках бензохинона (БХ). Соотношение фаз мономер : вода = 1 : 9.

Поскольку существует некоторая неопределенность в отношении стехиометрического коэффициента ( $\mu$ ) в случае применения в качестве ингибитора БХ [7], то мы рассчитывали не истинные значения скоростей инициирования ( $v_{ин}$ ), а их отношение к стехиометрическому коэффициенту. При этом значимость полученных результатов не уменьшилась, так как нас интересовало изменение скоростей инициирования с изменением условий полимеризации (pH-среды, концентрация эмульгатора, концентрация гидроперекиси), что при условии постоянства  $\mu$  фиксировалось достаточно точно.

Рассчитанные по величине индукционного периода ( $\tau$ ) значения  $v_{ин} / \mu$  представлены в таблице.

**Влияние pH на скорость инициирования эмульсионной полимеризации стирола в присутствии БОНК**

pH	[БХ] · 10 <sup>4</sup> , моль/л	Время, мин.	$\frac{v_{ин}}{\mu} \cdot 10^4$ , моль/л·мин
5	0,10	6,0	0,017
	0,15	8,5	0,018
	0,20	10,5	0,019
7	0,20	0,9	Среднее 0,018
	0,30	1,42	0,22
	0,40	1,83	0,21
9	40	2,5	0,22
	50	3,0	16,0
	60	3,8	16,6
	80	4,8	16,0
			Среднее 16,3

Как следует из приведенных данных, величины индукционных периодов для всех значений pH оказываются пропорциональны концентрации БХ, что свидетельствует об обрыве всех реакционных цепей на ингибиторе. Скорость же инициирования возрастает при изменении pH от 5 до 7 в 12 раз.

Дальнейшее увеличение pH до 9 вызывает увеличение скорости инициирования в ~70 раз.

Зависимость скорости инициирования от концентрации БОНК выяс-

няли при постоянной концентрации ингибитора и различных концентрациях эмульгатора. Концентрация гидроперекиси кумола (ГПК) оставалась прежней.

Как видно из рис. 1, *a*, скорость инициирования в слабокислой среде не зависит от концентрации эмульгатора, о чем свидетельствует постоянство индукционных периодов в интервале концентраций его от 0,01 до 0,05 моль/л. Торможение процесса полимеризации, обусловленное присутствием БХ в этих условиях, заканчивается после его полного расходования. С этого момента общие скорости полимеризации резко возрастают, становясь равными скоростями полимеризации без ингибитора. Наблюдаемое увеличение скорости полимеризации с ростом концентрации эмульгатора следует связывать с уменьшением скорости реакции обрыва за счет расширения числа мест, в которых может происходить процесс полимеризации.

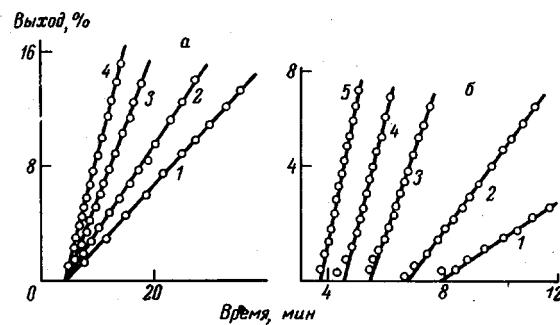


Рис. 1. Выход полистирола при различных концентрациях БОНК; 60° [ГПК] = 10<sup>-2</sup> моль/л:

*a*: pH = 5; [БХ] = 2,6 · 10<sup>-5</sup> моль/л; [БОНК], моль/л: 1 — 0,01; 2 — 0,015; 3 — 0,03; 4 — 0,05; *б*: pH = 9; [БХ] = 8 · 10<sup>-5</sup> моль/л; [БОНК], моль/л: 1 — 0,005; 2 — 0,01; 3 — 0,02; 4 — 0,03; 5 — 0,04

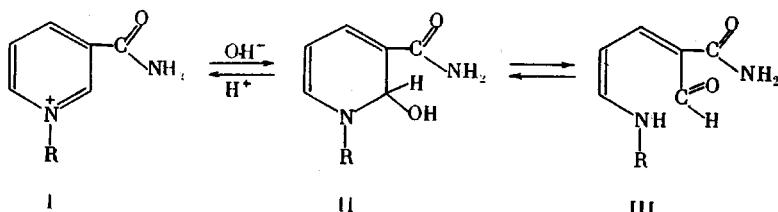
На рис. 1, *b* приведены кинетические кривые образования полистирола при pH = 9 в зависимости от концентрации эмульгатора. Из представленных данных следует, что индукционный период, а значит и скорость инициирования для каждой концентрации эмульгатора различны, это свидетельствует о несомненном участии эмульгатора в элементарных реакциях, составляющих процесс инициирования.

Зависимость скорости инициирования при pH = 9 от содержания в системе эмульгатора и ГПК (скорости инициирования в присутствии различных концентраций последней определяли аналогичным способом) описывается уравнением

$$v_{\text{ин}} = k c_{\text{эм}}^{0,5} [\text{ГПК}]$$

Рассмотрение кинетики образования полистирола при различных pH среды [1] позволило установить, что с увеличением основности среды, наряду с ростом скорости полимеризации в начальный период, наблюдается самоторможение процесса на более глубоких его стадиях. При этом предельный выход полимера с ростом pH уменьшается, достигая значения 50% при pH = 9. При дальнейшем повышении основности среды полимеризация вообще не протекает. Это может происходить, во-первых, в результате неэффективного исчерпывания инициирующей системы на начальных стадиях полимеризации при образовании в щелочной среде из БОНК промежуточных активных форм (продукты II или III), разлагающихся гидроперекисью кумола с большой скоростью, и, во-вторых, за счет накопления в системе ингибиторов, которые могут образовываться на бо-

лее глубоких стадиях превращения (продукт III).



Для рассмотрения этих предположений нами путем трехчасового нагревания при температуре  $90^\circ$  и  $\text{pH} = 9$  БОНК был переведен в  $\delta$ -октадециламино- $\beta$ -амидопентадиеналь (продукт III), строение которого было доказано методом ИК-спектроскопии [8].

Этот продукт был использован в качестве эмульгатора при полимеризации стирола (рис. 2). Как видно, проведение полимеризации в присутствии  $\delta$ -октадециламино- $\beta$ -амидопентадиенала в слабокислой среде приводит к высоким скоростям процесса, сохраняющим свое значение до глубоких стадий превращения и намного превышающим значение скорости в присутствии БОНК. Что же касается слабощелочных сред, то здесь начальная скорость полимеризации в присутствии продукта III того же порядка, что и в слабокислой среде, однако процесс развивается с сильным самоторможением и полностью останавливается при конверсии 20%. Кроме того, начальные скорости полимеризации здесь несколько ниже, чем в случае использования в аналогичных условиях БОНК.



Рис. 2. Выход полистирола при полимеризации в эмульсии, стабилизированной  $\delta$ -октадециламино- $\beta$ -амидопентадиеналем. Концентрация эмульгатора  $10^{-2}$  моль/л; [ГПК] =  $= 10^{-2}$  моль/л;  $60^\circ$ . pH-среды: 1 — 5; 2 — 7; 3 — 9; 4 — выход полистирола при полимеризации в эмульсии, стабилизированной БОНК ( $\text{pH} = 5$ )

Эти обстоятельства позволяют утверждать, что возрастание скорости инициирования с ростом pH-среды в присутствии БОНК следует связывать с появлением в системе псевдоосновной формы II, которая может образовываться из БОНК в слабощелочной среде и из  $\delta$ -октадециламино- $\beta$ -амидопентадиенала при осуществлении процесса в слабокислой среде. Сам  $\delta$ -октадециламино- $\beta$ -амидопентадиеналь не оказывает ингибирующего действия на полимеризацию, так как в этом случае процесс тормозился бы с самого начала. Наличие его в системе приводит к уменьшению эффективности инициирования и быстрому исчерпанию перекиси на ранних стадиях полимеризации.

### Выводы

1. Методом ингибирования изучены скорости инициирования полимеризации стирола в эмульсии, стабилизированной бромистым 1-октадециламидом никотиновой кислоты при  $\text{pH} = 5, 7$  и  $9$ . Показано, что в области слабокислых сред скорость инициирования не зависит от концентрации эмульгатора, а в слабощелочной среде указанный эмульгатор выступает в качестве соинициатора полимеризации, что приводит к резкому увеличению скорости инициирования.

2. Предложено кинетическое уравнение, определяющее зависимость скорости инициирования от концентрации эмульгатора и гидроперекиси кумола в слабощелочной среде.

3. При использовании в качестве эмульгатора  $\delta$ -октадециламино- $\beta$ -аминоентадиенала скорость полимеризации стирола при  $pH = 5$  выше, чем при использовании бромистого 1-октадециламида никотиновой кислоты, что может быть связано с участием псевдоосновной формы этого поверхности-активного вещества в процессе инициирования.

Одесский государственный университет  
им. И. И. Мечникова

Поступила в редакцию  
27 V 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Юрченко, В. А. Вильшанский, Докл. АН СССР, 148, 1145, 1963.
2. Н. Я. Вильшанская, А. И. Юрченко, В. А. Вильшанский, Авт. свид. 156681, 1963; Бюлл. изобретений, 1963, № 16.
3. А. И. Юрченко, В. А. Вильшанский, И. Н. Кириченко, Тезисы докладов 7-ой Украинской республиканской конференции по физической химии, изд-во «Наукова думка», 1966, стр. 65.
4. А. И. Юрченко, Н. Н. Заяц, В. А. Вильшанский, Докл. АН СССР, 182, 398, 1968.
5. L. Nogler, J. Polymer Sci., 18, 438, 1955.
6. L. Nogler, E. Schwenk, Liebig's Ann. Chem., 556, 69, 1950.
7. Ф. Тюдеш, Л. Шиманди, Высокомолек. соед., 4, 1271, 1962.
8. А. И. Юрченко, В. А. Вильшанский, Н. Н. Заяц, Н. Я. Вильшанская, Е. В. Лозанова, И. Н. Кириченко, Тезисы докладов IV Всесоюзн. конф. по реакционной способности и превращениям перекисей, Изд-во АН АрмССР, 1968, стр. 121.

УДК 541.64:678.746

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА И МЕРКАПТАНОВ

B. Ф. Казанская, С. В. Смирнова

Меркаптаны получили широкое распространение в химии полимеров в качестве регуляторов молекулярного веса [1–4]. Однако лишь в одной работе предпринята попытка изучения полимеризации стирола в присутствии перекисей и меркаптана [4].

В данной работе изучали полимеризацию стирола, иницииированную перекисью бензоила с добавкой меркаптанов. Меркаптаны содержали 12 углеродных атомов в молекуле и различались положением тиольной группы.

### Экспериментальная часть

Стирол перед полимеризацией промывали раствором NaOH, сушили и перегоняли;  $n_D^{20}$  1,5469. Перекись бензоила (ПБ) имела чистоту 99,7%.

Меркаптаны (МК), применимые в промышленности, очищали перегонкой. Нормальный додецилмеркаптан (НДМК) — фракция с т. кип. 160–163°/5–6 мм,  $n_D^{20}$  1,4590, содержание серы 14,0%. Третичный додецилмеркаптан (ТДМК) — смесь изомеров (1,1,3,3,5,5-гексаметилгексантинол-1 — 60%); при отгонке отбирали фракцию с т. кип. 96–97°/5 мм и  $n_D^{20}$  1,4631; содержание серы 14,2%. Определение меркаптанов проводили амперометрическим методом [5]. Полимеризацию осуществляли в дилатометрах и ампулах блочным методом при  $74 \pm 0,1^\circ$ . Полистирол очищали переосаждением метанолом из раствора в бензоле. Определение вязкости растворов полистирола проводили в вискозиметре с висячим уровнем. Время истечения бензола при 20° составляло 139,2 сек.