

Физический смысл уравнения (3) заключается в том, что относительное изменение плотности  $\delta\rho$  при переходе от стеклообразного к кристаллическому состоянию для всех полимеров приблизительно одинаково и численно равно  $q^{-1} \approx 0,09$ . То же самое можно сказать о плотности упаковки полимеров в кристаллическом состоянии. Действительно, в работе [3] на примере большого числа разнообразных полимеров показано, что в аморфном состоянии коэффициент упаковки  $K_a$  практически не зависит от химического строения и равен  $\sim 0,68$ . Коэффициент упаковки  $K_a$  определяется, как

$$K_a = \frac{V_c}{V_a} = \rho_a V_c, \quad (5)$$

где  $V_c$  — собственный удельный объем мономерного звена,  $V_a$  — удельный объем полимера в аморфном состоянии. Из (3) и (5) следует, что постоянен и коэффициент упаковки  $K_k$  в кристаллическом состоянии

$$K_k = q K_a \approx 0,74$$

### Выводы

- Плотности полимеров в аморфном и кристаллическом состоянии связаны простым линейным соотношением.
- Коэффициент упаковки в кристаллическом состоянии для всех полимеров в первом приближении одинаков.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
23 II 1970

### ЛИТЕРАТУРА

- I. V. Grandine, E. Immergut ed., *Polymer Handbook*, p. III, N. Y., 1966.
- Б. М. Щиголов, Математическая обработка наблюдений, изд-во «Наука», 1969.
- Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., A12, 494, 1970.

УДК 541(64+459):532.77

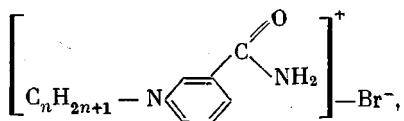
## ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ УГЛЕВОДОРОДНОГО РАДИКАЛА БРОМИСТЫХ 1-АЛКИЛАМИДОВ НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА СКОРОСТЬ РАСПАДА ПЕРЕКИСЕЙ В ИХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

*A. И. Юрченко, В. А. Вильшанский, Н. Н. Заяц,  
Н. Н. Кириченко, П. И. Чебан*

Изучение распада перекисей в водных растворах коллоидных поверхностно-активных веществ (ПАВ) представляет значительный интерес в связи с проблемами инициирования эмульсионной полимеризации. Это особенно касается случая, когда эмульгатор активирует распад перекиси в результате химического взаимодействия с ней.

Ранее нами было изучено разложение гидроперекиси кумола в водных растворах бромистых 1-цетилпиридиниев и их производных в зависимости от природы заместителя в пиридиниевом цикле [1]. Показано, что наиболее эффективными активаторами являются те четвертичные пиридиниевые соли, у которых  $\alpha$ -углеродные атомы цикла проявляют максимальную электрофильную активность. К таким соединениям принадлежат галоид 1-алкиламиды никотиновой кислоты.

В настоящей работе изучена скорость реакции распада гидроперекиси кумола (ГПК) и перекиси бензоила (ПБ) в водных растворах бромистых 1-алкиламидов никотиновой кислоты (ААНК), содержащих различное количество углеродных атомов в углеводородном радикале, общей формулы



где  $n = 6, 8, 10, 12, 16$ .

ААНК синтезированы по методике [2].

ГПК использовали после предварительной очистки технического продукта [3], ее чистота, определенная иодометрически, составляла 100%.

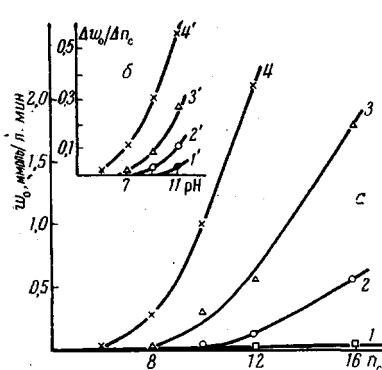


Рис. 1

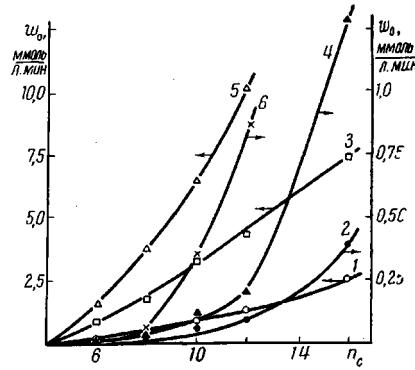


Рис. 2

Рис. 1. а — Влияние длины углеводородного радикала  $n_c$  на величину начальной скорости  $w_0$  разложения ГПК при pH: 1 — 4,9; 2 — 7,0; 3 — 8,85; 4 — 11,1;  
б — изменение ускорения разложения ГПК в зависимости от pH при различной длине углеводородного радикала:  
1' —  $\text{C}_8$ ; 2' —  $\text{C}_{10}$ ; 3' —  $\text{C}_{12}$ ; 4' —  $\text{C}_{16}$

Рис. 2. Зависимость начальной скорости разложения перекисей от числа атомов углерода в углеводородном радикале ААНК в щелочной среде при концентрации соды: 1, 2 — 0,01; 3, 4 — 0,03; 5, 6 — 0,10 н. при разложении ГПК и ПБ соответственно

ПБ синтезировали по известной методике [4] и очищали переосаждением из хлороформа, чистота ее была 99,3%. Заданные значения pH растворов создавали фосфатным буфером, а также растворами соды и контролировали pH-метром ЛПМ-60М.

Разложение перекисей проводили в запаянных ампулах в атмосфере азота при  $60 \pm 0,2^\circ$ . Распад ГПК наблюдали в эквимолярных растворах ААНК и ГПК ( $0,03 M$ ). Разложение ПБ изучали в эмульсии бензола при соотношении фаз бензол : вода = 1 : 2, концентрация ПБ в бензоле 0,02, а ААНК в водной фазе 0,01 моль. Количество неразложившейся перекиси определяли иодометрически [5]. Титрование проводили потенциометрически, в качестве нуль-прибора использовали микроамперметр М-117-1 с ценой деления  $0,5 \cdot 10^{-8} A$ .

Анализ кинетических данных показал, что процесс распада ГПК и ПБ в присутствии ААНК осуществляется через ряд последовательных стадий, характеризующихся соответствующими константами элементарных реакций. В настоящем сообщении мы ограничимся описанием скоростей развития процесса, определенных на тех стадиях, когда глубина превращения не превышает 2—3%.

На рис. 1 и 2 приведены значения скоростей распада ГПК и ПБ как функции длины углеводородного радикала ААНК, в водных растворах которых этот распад происходил. Как видно из приведенных данных, скорости распада изучаемых перекисных соединений сравнительно невелики и

мало зависят от величины гидрофобной части используемых четвертичных солей в слабокислых средах и при малых концентрациях соды. Напротив, влияние величины углеводородного радикала оказывается весьма существенным при переходе в область щелочных сред и при использовании высоких концентраций соды. Так, рост скорости распада ГПК с увеличением длины углеводородного радикала на  $-\text{CH}_2-$  группу при  $\text{pH} = 11$  более чем в 100 раз превышает аналогичный рост при  $\text{pH} = 5$ .

Эффект ускорения распада перекисных соединений с возрастанием  $\text{pH}$  среды в водных растворах ААНК был нами рассмотрен ранее [1]. Что же касается влияния длины углеводородного радикала для коллоидных ПАВ на химические процессы, осуществляемые в их водных растворах, то его обычно связывают с изменением коллоидных свойств данных соединений (числа агрегации, способности к солюбилизации и др.). Однако такого рода влияние едва ли может быть принято во внимание при рассмотрении приведенных выше данных. Об этом говорит, прежде всего, слабая зависимость скоростей разложения ГПК и ПБ от длины углеводородного радикала в области слабокислых сред и малого содержания соды, так как рост мицеллярных весов, сопровождающих увеличение гидрофобности данных ПАВ, в общем мало зависит от  $\text{pH}$  среды. Более того, мы наблюдали даже тенденцию к уменьшению мицеллярных весов у ПАВ данного ряда с переходом к щелочным средам [6]. Таким образом, возрастание активизирующего действия ААНК с ростом углеводородного радикала следует связывать не с коллоидными факторами, а с реакционной способностью их по отношению к перекисным соединениям. В соединениях данного ряда увеличение углеводородного радикала в пределах  $\text{C}_{10} - \text{C}_{18}$  приводит к уменьшению ароматичности пиридиниевого цикла, т. е. к понижению его прочностных свойств [7]. Это, в свою очередь, должно облегчать изомеризацию четвертичного коллоидного катиона в соединения с третичным атомом азота (псевдооснования), которые могут выступать в роли активаторов распада перекисей, благодаря взаимодействию с ними через стадию образования аминоперекисного комплекса. Значит, выход активной формы (продукты изомеризации ААНК) должен быть высоким и при меньших  $\text{pH}$  у высших ААНК, что и наблюдается в действительности.

Эффект влияния величины углеводородного радикала на прочностные свойства пиридиниевого цикла в четвертичных солях пиридиния отмечен нами впервые. Его можно объяснить возрастанием гидрофобных взаимодействий в мицелле с увеличением алкильного радикала. При этом увеличивается сила взаимного притяжения между алкильными радикалами, что вызывает сближение пиридиниевых циклов, несущих положительный заряд. Возникающая при этом напряженность за счет сил электростатического отталкивания способствует переходу лабильных четвертичных катионов в незаряженную псевдоосновную форму.

### Выводы

1. Изучение распада гидроперекиси кумола и перекиси бензоила в растворах 1-алкиламидов никотиновой кислоты (ААНК) показало, что влияние указанных поверхностно-активных веществ (ПАВ) в значительной степени определяется  $\text{pH}$  среды. В слабокислых средах скорость распада перекисей является величиной того же порядка, что и в воде, и практически не зависит от длины углеводородного радикала. В области щелочных растворов скорость распада перекисей на три порядка больше и закономерно возрастает с увеличением углеводородного радикала ААНК.

2. Установлено, что влияние длины углеводородного радикала ААНК связано не с изменением коллоидных свойств этих ПАВ, а с изменением их реакционной способности.

Одесский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
23 II 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Вильшанский, А. И. Юрченко, Н. Я. Вильшанская, Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления, изд-во «Химия» 1969, стр. 176.
  2. В. А. Вильшанский, Диссертация, 1966.
  3. J. W. Fordham, H. L. Williams, Canad. J. Research, B27, 943, 1949.
  4. L. S. Silbert, D. Swern, J. Amer. Chem. Soc., 81, 2364, 1959.
  5. V. R. Kokatnur, M. Jelling, J. Amer. Chem. Soc., 63, 1432, 1941.
  6. В. А. Вильшанский, А. И. Юрченко, Коллоидн. ж., 33, 35, 1971.
  7. А. И. Юрченко, В. А. Вильшанский, И. Н. Кирichenko, Н. Н. Заяц, Докл. АН ССР, 190, 616, 1970.
- 

УДК 541.64:678.746

## КИНЕТИКА ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИСТИРОЛА ПРИ КОМПЛЕКСНОМ ИНИЦИРОВАНИИ

*Н. К. Барамбайм, Л. Л. Ширяева*

В подавляющем большинстве случаев деструкцию полимеров исследовали при действии какого-либо одного вида энергии: тепла, света, химических реагентов [1]. Практически полимерные материалы чаще всего подвергаются разрушению при одновременном воздействии нескольких видов энергии, например механических сил и УФ-облучения. В настоящее время известны единичные исследования изменения механических свойств полимеров при УФ-облучении под напряжением [2—4].

Представляло интерес исследовать особенности комплексного инициирования деструктивных процессов на примере одновременного и последовательного воздействия на полимеры вибрационных механических сил и УФ-облучения.

Для исследования нами был взят эмульсионный полистирол с  $\bar{M}_n = 7,5 \cdot 10^5$ , очищенный от водорастворимых примесей 10-часовым кипячением в дистиллированной воде и высушенный при  $40^\circ$  в течение 20 час. в сушильном шкафу в темноте.

Исследования проводили в кварцевых ампулах на вибростенде ВЭДС-10А при одновременном и последовательном облучении нефильтрованным светом ртутно-кварцевой лампы ПРК-2 в сопоставимых условиях интенсивности облучения и температуры. Процесс деструкции контролировали вискозиметрическим определением  $M_n$  в зависимости от времени воздействия факторов.

Как видно из рис. 1, суммарная эффективность деструкции при действии факторов в любой последовательности в конечном итоге аддитивна, причем механодеструкция в наших условиях относительно более интенсивна, что следует из сопоставления кинетических констант деструкции, приведенных ниже

$$P_t = 5,0 \cdot 10^3 e^{-0,01t} + 2,2 \cdot 10^3 \quad (\text{механодеструкция})$$

$$P_t = 3,4 \cdot 10^3 e^{-0,007t} + 3,7 \cdot 10^3 \quad (\text{фотодеструкция})$$

Принципиально другая картина наблюдается при комплексном (одновременном) действии факторов деструкции (рис. 2). В этом случае интенсивность деструкции значительно выше, чем при изолированном действии каждого из факторов, и, кроме того, кинетическая кривая не стремится к пределу. Это объясняется, вероятно, тем, что совместное воздействие механических сил и УФ-облучения вызывает в полистироле образование неаддитивно большого количества активных радикалов и разрывов химических связей, чем при воздействии одного из факторов, т. е. УФ-облучу-