Простота методики измерения модуля упругости Юнга на звуковых частотах, возможность значительного повышения точности и усовершенствования этой методики, более строгий анализ зависимости $E = E(\varepsilon)$ в соответствии с современными моделями строения изотропных аморфных и кристаллических полимеров могут быть хорошей основой для изучения многих особенностей межмолекулярных взаимодействий в твердых полимерах, например зависимости их от химического строения и надмолекулярной структуры. Весьма перспективно сочетание таких исследований с тепловыми и спектроскопическими.

Выводы

1. Проведено исследование закономерностей изменения динамического модуля упругости при деформировании (растяжении) изотропных полимеров.

2. Показано, что в области малых деформаций модуль и деформация связаны линейным соотношением, коэффициенты которого связаны с числом Грюнайзена. Объяснение нелинейно-упругого эффекта сводится к ангармонизму межмолекулярных взаимодействий.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. D. S. Hughes, E. B. Blankenship, J. Appl. Phys., 21, 294, 1950.
2. D. S. Hughes, J. L. Kelly, Phys. Rev., 92, 1145, 1953.
3. Y. Wada, T. Nishi, A. Itani, S. Nagai, Rep. Progress Polymer. Phys. in Japan, 10, 247, 1967.
4. Y. Wada, A. Itani, T. Nishi, S. Nagai, J. Polymer Sci., 7, A-2, 201, 1969.
5. R. E. Barker, J. Appl. Phys., 34, 107, 1963.
6. R. E. Barker, J. Appl. Phys., 38, 4234, 1967; 39, 1922, 1968.
7. Г. Лейбфрид, Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов, ГИФМЛ, 1963.
8. J. C. Slater, Chemical Physics, N. Y., 1939, p. 220.
9. Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, Гостехиздат, 1967.
10. А. П. Рудаков, М. И. Бессонов, Физика твердого тела, 10, 3519, 1968.
11. А. П. Рудаков, Диссертация, 1969.
12. Ф. Мюллиндер, Б. Проктор, Сб. Прочность стекла, под ред. В.А. Степанова, изд-во «Мир», 1969, стр. 216.

УДК 541.64 : 547.412.4

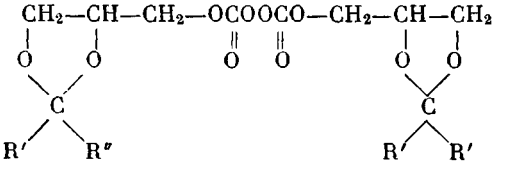
О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРИСТОГО ВИНИЛА В ПРИСУТСТВИИ НЕКОТОРЫХ 1,3-ДИОКСОЛАН-4-МЕТИЛЕНИЛПЕРОКСИДИКАРБОНАТОВ

Ю. А. Зверева, В. Р. Лихтеров, В. С. Этлис

В мировой практике производства поливинилхлорида нашли широкое применение такие радикальные инициаторы, как перекись бензоила, перекись лауроила и азосоединения. Однако в последнее время наметилась тенденция к переходу от этого типа инициаторов к более активным, среди которых ведущее место принадлежит пероксидикарбонатам [1—5]. Это позволило снизить в несколько раз исходную концентрацию инициатора, а следовательно, и снизить количество остаточного инициатора и продуктов его распада в готовом полимере, резко увеличив при этом скорость процесса полимеризации. Эти ценные качества пероксидикарбонатов обусло-

вили большой интерес исследователей к синтезу новых представителей этого класса перекисей, изучению механизма их распада [6—8], выявлению взаимосвязи между строением, скоростью термического распада и инициирующей активностью их при полимеризации винильных мономеров [9].

Представлялось интересным исследовать процесс полимеризации хлористого винила, инициированный пероксидикарбонатами общей формулы [10, 11]



где $R' = R'' = -CH_3$ (I); $R' = -CH_3$, $R'' = -C_2H_5$ (II); $-R' = R'' = -(CH_2)_4$ (III); $-R' - R'' - = -(CH_2)_5$ (IV)

Экспериментальная часть

Перекиси I—IV были получены по методике, описанной в работе [11]. Перекристаллизованные из смеси серного эфира и *н*-гексана перекиси имели температуру плавления 62,5—63; 34—34,5; 73—74, 48,5—49° и величину активного кислорода 4,52 (теоретич. 4,57%); 4,23 (теоретич. 4,21%); 3,95 (теоретич. 3,97%) и 3,63 (теоретич. 3,72% соответственно).

Кинетику полимеризации хлористого винила изучали дилатометрическим методом. Очистку мономера и заполнение дилатометров проводили в вакууме по методике, описанной в работе [12].

Эффективность инициирования рассчитывали по скорости инициирования $v_и$ и скорости распада перекисей по формуле $f = v_и/2k_р c$, где $k_р$ — константа скорости распада перекиси в 2 *М* растворе хлористого винила в бензоле, c — концентрация перекиси.

Скорость инициирования определяли методом ингибирования полимеризации α,α'-дифенилпикрилгидразилом

$$v_и = c_{инг}/t_{инд},$$

где $c_{инг}$ — концентрация ингибитора, $t_{инд}$ — индукционный период.

Кинетику распада перекисей в 2*М* растворе мономера в бензоле изучали по убыли перекиси во времени иодометрическим титрованием.

Результаты и их обсуждение

Полимеризацию хлористого винила в массе изучали при 30, 40, 50 и 60° в широком интервале концентраций указанных перекисных соединений. На рис. 1 представлены кинетические кривые начальной стадии полимеризации хлористого винила. Константы скорости, рассчитанные графически из полученных кинетических данных при разных температурах, сведены в табл. 1.

Таблица 1

Константы скорости полимеризации хлористого винила $k_п$, инициированной перекисями I — IV

(Концентрация перекисей $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ *моль/моль* мономера)

Температура, °С	$k_п \cdot 10^5$, *л·моль⁻¹·сек⁻¹*			
	I	II	III	IV
30	4,16	4,57	5,01	6,16
40	14,01	14,60	15,70	16,10
50	36,40	38,95	40,81	42,60
60	95,50	100,20	112,20	117,20

Таблица 2

Эффективности полимеризации $f_и$ и константы скорости распада перекисей I — IV

(2 *М* раствор хлористого винила в бензоле 40°)

Перекись	$k_р \cdot 10^5$, *сек⁻¹*	$v_и \cdot 10^7$, *моль·л⁻¹сек⁻¹*	$f_и$
I	2,42	3,52	0,91
II	3,05	4,55	0,93
III	3,62	5,21	0,90
IV	4,23	6,30	0,93

Как видно из таблицы, перекиси I—IV являются активными инициаторами полимеризации хлористого винила, причем активность их растет с увеличением молекулярного веса заместителя в положении 2 диоксоланового кольца, что соответствует росту скорости распада этого ряда перекисей в бензоле [11].

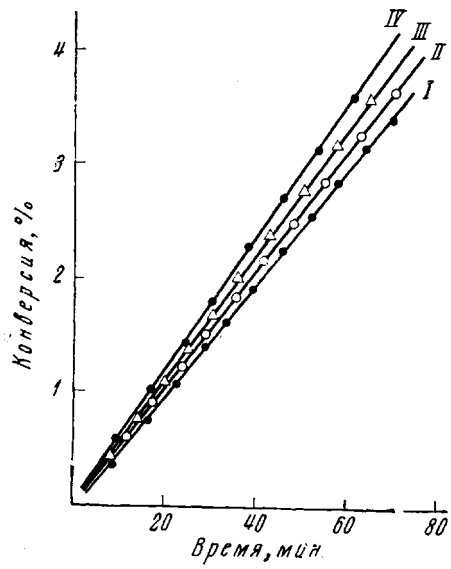


Рис. 1

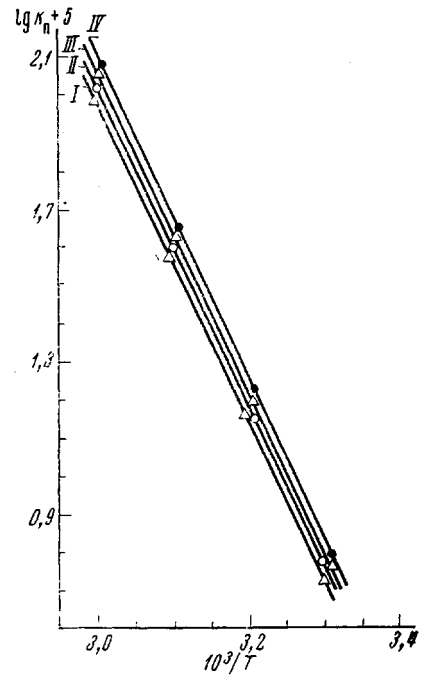


Рис. 2

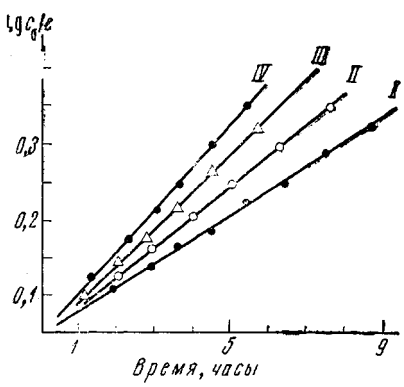


Рис. 3

Рис. 1. Начальная стадия полимеризации хлористого винила, инициированная перекисями I—IV при 40°; концентрация перекиси 0,00025 *моль/моль* мономера

Рис. 2. Зависимость $\lg k_п$ от $1/T$ при полимеризации хлористого винила перекисями I—IV; концентрация перекисей 0,00025 *моль/моль* мономера

Рис. 3. Кинетика распада перекисей I—IV в 2 *М* растворе хлористого винила в бензоле при 40°

Результаты исследования зависимости константы скорости полимеризации от температуры в аррениусовых координатах графически представлены на рис. 2. Кажущаяся энергия активации суммарной реакции полимеризации равна ~ 22 *ккал/моль*.

Изучением зависимости скорости полимеризации хлористого винила от концентрации исследуемых пероксидикарбонатов установлено, что в интервале концентраций инициатора $0{,}5—12{,}6 \cdot 10^{-3}$ *моль/л* хорошо выполняется «правило квадратного корня». Особый интерес представляло определение эффективности инициирования, которая характеризует долю процессов рекомбинации и диспропорционирования свободных радикалов,

образующихся при распаде перекисей, в «клетке». Для определения эффективности инициирования изучали скорость распада перекисей I—IV в присутствии хлористого винила и скорость инициирования. Кинетику распада перекисей изучали в 2 *M* растворе мономера в бензоле при 40°. Результаты опытов представлены на рис. 3, из которого видно, что экспериментальные точки, нанесенные на график в координатах $\lg (c_0/c)$ и t, близко располагаются от проведенной через них прямой. Численные значения констант скоростей распада представлены в табл. 2. При этом было установлено понижение скорости распада исследуемых перекисей в присутствии мономера по сравнению со скоростью распада в индифферентных растворителях [11].

Для определения скорости инициирования изучали полимеризацию в присутствии активного ингибитора полимеризации хлористого винила-α, α'-дифенилпикрилгидразила. Численные значения скоростей инициирования приведены в табл. 2. Здесь же представлены эффективности инициирования, рассчитанные по скорости инициирования и скорости распада перекисей в 2 *M* растворе хлористого винила в бензоле. Как видно из таблицы, исследуемые пероксидикарбонаты характеризуются высокими значениями эффективности инициирования, что в сочетании с высокими скоростями полимеризации, соответствующими высоким скоростям распада этих перекисей, свидетельствуют о их высокой инициирующей активности при полимеризации хлористого винила. Кроме того, указанным перекисным соединениям свойственна незначительная доля процессов рекомбинации и диспропорционирования образующихся свободных радикалов в клетке.

Выводы

1. Изучена инициирующая активность ряда замещенных 1,3-диоксолан-4-метиленилпероксидикарбонатов при полимеризации хлористого винила.
2. Показано, что инициирующая активность изучаемых перекисей увеличивается пропорционально молекулярному весу заместителя в положении 2 диоксоланового кольца.
3. Определены кажущиеся энергии активации реакции полимеризации хлористого винила в массе, скорости и эффективности инициирования при полимеризации хлористого винила.

Поступила в редакцию
6 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. H. N. Friedlander, J. Polymer Sci., 58, 455, 1962.
2. A. Seed, Пат. США 2865903, 1958; Chem. Abstrs, **53**, 6688, 1959.
3. J. B. Armitagre, H. W. Strauss, Industr. and Engng Chem., **56**, 16, 1964.
4. I. Ecole, Offic. plast et caoutchouc, **12**, 349, 1965.
5. Chem. Ind. **20**, 640, 1968.
6. H. C. Mcbay, O. Tucker, J. Organ. Chem., **19**, 869, 1003, 1954.
7. H. C. Mcbay, O. Tucker, P. T. Graves, J. Organ. chem., **24**, 536, 1959.
8. Г. А. Разуваев, Л. М. Терман, Ж. органич. химии, **39**, 2387, 1960.
9. Г. А. Разуваев, Л. М. Терман, Д. М. Яновский. Высокомолек. соед. Б9, 208, 1967.
10. В. Р. Лихтеров, В. С. Этлис, Авт. свид. 240699, 1967; Бюлл. изобретений 1969, № 30, 191.
11. В. Р. Лихтеров, В. С. Этлис, Ж. органич. химии, 6, 1405, 1970.
12. Г. В. Ткаченко, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, **25**, 823, 1951.