

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIV

1972

№ 5

УДК 66.095.26 : 661.729 : 678.746

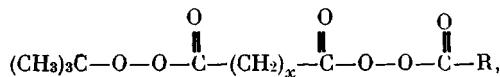
СТУПЕНЧАТАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
И БЛОК-СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ
ДИ- И ТРИПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Т. А. Толпигина, В. И. Галибей, С. С. Иванчев

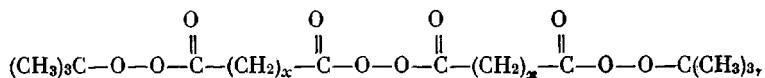
Ранее нами было показано, что диперекисные соединения с различной термоустойчивостью перекисных групп могут быть эффективно использованы в качестве инициаторов радикальной полимеризации и при получении блок-сополимеров [1–3]. Успех использования исследованных диперекисей как инициаторов полимеризации и особенно блок-сополимеризации зависит от различия в термоустойчивости перекисных групп в их молекулах. Для изученных нами ранее типов диперекисей это различие не может регулироваться в широком интервале [2]. Поэтому представляет интерес расширить круг рассматриваемых диперекисей и изучить инициирующую активность диперекисей, сочетающих в своей молекуле диацильную и перэфирную перекисные группы. По скорости термического разложения диацильные перекиси и перэфиры [4] различаются более чем на два порядка. Сочетание в составе одной молекулы инициатора двух таких перекисных групп позволит расширить температурный интервал применимости инициаторов, повысит эффективность этих инициаторов в процессах блок-сополимеризации, позволит получить блок-сополимеры на основе мономеров, различающихся по способности к инициированной радикальной полимеризации.

Большой интерес представляют также триперекисные соединения, содержащие в составе молекулы центральную диацильную перекисную группу и две перэфирные по краям. Применение этого типа соединений при полимеризации позволит легко получать макромолекулы с двумя концевыми перекисными группами (если обрыв протекает по механизму рекомбинации) и при блок-сополимеризации значительно уменьшить примеси образующегося гомополимера.

Исходя из изложенного выше, в качестве объекта исследования были взяты диперекиси общего строения



где R = $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{C}_7\text{H}_{15}$, $-\text{C}_9\text{H}_{16}$; x = 2, 3, а именно: перекись бензоил-(карбо трет.бутилперокси)сукцинила (I) (x = 2, R = $-\text{C}_6\text{H}_5$); перекись каприлил-(карбо-трет.бутилперокси)сукцинила (II) (x = 2, R = $-\text{C}_7\text{H}_{15}$); перекись каприл-(карбо-трет.бутилперокси)сукцинила (III) (x = 2, R = $-\text{C}_9\text{H}_{16}$); перекись бензоил-(карбо-трет.бутилперокси)глутамила (IV) (x = 3, R = $-\text{C}_6\text{H}_5$); перекись каприлил-(карбо-трет.бутилперокси)глутамила (V) (x = 3, R = $-\text{C}_7\text{H}_{15}$); перекись каприл-(карбо-трет.бутилперокси)глутамила (VI) (x = 3, R = $-\text{C}_9\text{H}_{16}$); а также триперекиси строения



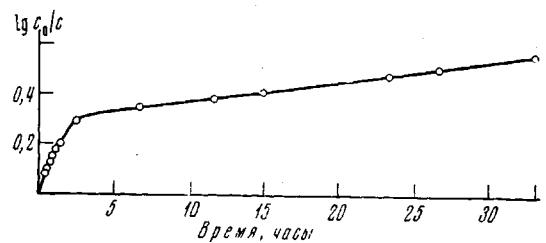


Рис. 1. Полулогарифмическая амморфоза кривой термического разложения перекиси I в этилбензоле; начальная концентрация $c_0 = 0,03$ моль/л; 95°

где $x = 2$ — перекись O,O' -карбо-трет.бутилпероксисукцинила (VII) и $x = 3$ — перекись O,O' -карбо-трет.бутилпероксиглутарила (VIII).

Были получены также моноперекисные соединения, производные ян-

тарной кислоты $\text{CH}_3\text{OC}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{OCH}_3$ — перекись O,O' -карбометоксисукцинила (IX) и $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{OC}_2\text{H}_5$ — трет.бутилперкарбозтоксисукцинат (X). Последние два соединения нами рассмотрены с целью выяснения характера взаимного влияния двух перекисных групп в молекулах диперекисей на термическую устойчивость перекисных связей.

Синтез и свойства большинства рассматриваемых перекисей описаны ранее [5]. Чистота перекисей, определенная иодометрически, 97—100%.

Таблица 1

Константы скоростей, энергии активации* и энтропии активации реакции термического разложения диацильной (k_1 , E_1 , ΔS_1) и пераэфирной (k_2 , E_2 , ΔS_2) группировок перекисных соединений в этилбензоле**

Соединение	$k \cdot 10^5$ сек ⁻¹	Температура, °C								E_1 ккал/моль	E_2 ккал/моль	ΔS_1 ккал/град	ΔS_2 ккал/град
		80	85	90	95	110	115	120	125				
I	k_1	—	8,2	15	25	—	—	—	—	30,6	36,0	7,5	14,4
	k_2	—	—	—	0,48	3,2	5,5	11	—	—	—	—	—
II	k_1	10	18	35	64	—	—	—	—	32,0	36,0	13,6	14,5
	k_2	—	—	—	0,55	3,2	5,5	12	—	—	—	—	—
III	k_1	8,0	14	25	39	—	—	—	—	30,6	36,0	9,0	14,5
	k_2	—	—	—	0,55	3,2	5,5	11	—	—	—	—	—
IV	k_1	5,3	8,4	16	30	—	—	—	—	31,2	37,3	9,9	18,2
	k_2	—	—	—	0,57	3,8	7,5	14	—	—	—	—	—
V	k_1	7,4	14	30	55	—	—	—	—	32,0	36,6	13,4	16,3
	k_2	—	—	—	0,57	3,8	7,7	13	—	—	—	—	—
VI	k_1	7,5	—	32	52	—	—	—	—	32,4	37,5	14,4	18,6
	k_2	—	—	—	—	3,8	7,2	13	—	—	—	—	—
VII	k_1	6,7	9,3	18	32	—	—	—	—	30,2	37,3	7,4	18,0
	k_2	—	—	—	0,60	3,7	6,0	13	23	—	—	—	—
VIII	k_1	6,4	10	18	33	—	—	—	—	29,5	36,2	5,5	15,4
	k_2	—	—	—	0,63	3,9	7,4	13	—	—	—	—	—
IX	k_1	4,8	9,3	17	31	—	—	—	—	31,2	—	9,8	—
	k_2	—	—	—	—	2,9	6,0	10	19	—	37,5	—	18,1

* Энергии активации определены с точностью ± 2 ккал/моль.

** Начальная концентрация перекисей 0,03 моль/л.

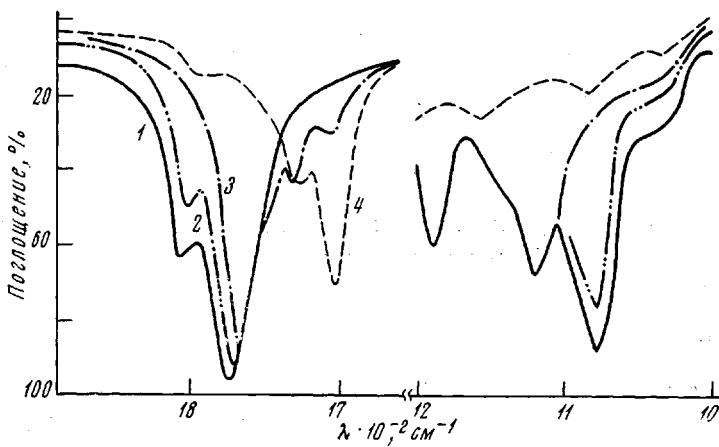


Рис. 2. Изменение интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах раствора перекиси VII в процессе термического разложения; $c_0 = 0,03$ моль/л, растворитель — CCl_4 , 95°:

1 — исходное положение, 2 — 40, 3 — 240 мин., 4 — полное разложение

При изучении инициирующей активности перекисных соединений большой интерес представляет сопоставление параметров термического разложения перекисных групп с параметрами кинетики полимеризационного процесса (табл. 1). Кинетические измерения показали, что разложение всех исследованных соединений подчиняется уравнению первого порядка, характер кинетических кривых разложения (рис. 1) указывает на ступенчатый механизм разложения ди- и триперекисных соединений.

Прямое доказательство ступенчатого характера разложения ди- и триперекисных соединений мы получили при анализе изменений в характеристических полосах поглощения ИК-спектров в процессе термического разложения перекисей (рис. 2). Термическое разложение соединения VII при 95° сопровождается значительным уменьшением интенсивности полосы карбонильного поглощения (1810 см^{-1}) диацильной перекисной группировки, а также полосы 1080 см^{-1} , высокая интенсивность которой может быть



объяснена наложением полосы поглощения группы $—\text{C—O—O—C—}$ в целом на низкочастотную компоненту характерного для перэфиров триплета $1190—1120—1080 \text{ см}^{-1}$ [6, 7]. При этом интенсивности полос поглощения остальных компонент, характерного для перэфиров триплета ($1190—1120—1080 \text{ см}^{-1}$), а также полосы карбонильного перэфирного поглощения (1780 см^{-1}) остаются практически постоянными. Если проводить разложение более продолжительное время или при более высокой температуре, наблюдается разложение перэфирных группировок перекиси VII, сопровождающееся уменьшением интенсивности полос поглощения перэфирного триплета и карбонила. Разложение перекиси VII сопровождается появлением в ИК-спектре новых полос поглощения 1710 (кислотный карбонил [6]) и 1735 см^{-1} (сложноэфирный карбонил [7]) и возрастанием их интенсивности с разложением, что можно объяснить увеличением концентрации продуктов разложения кислотного или сложноэфирного типа.

Изменения интенсивности характеристических полос поглощения в ИК-спектрах при термическом разложении других ди- и триперекисей носят аналогичный характер.

Анализ результатов, приведенных в табл. 1, показывает, что различие термоустойчивости диацильных перекисных и перэфирных групп является весьма значительным. Например, при 95° оно колеблется от 50 до 100 и зависит от характера ацильной группы ди- и триперекиси. Интересно отме-

тить, что константы скорости термического разложения диацильных перекисных групп в различных соединениях изменяются, а перэфирыные группы для всех полученных структур имеют почти одинаковые кинетические характеристики. Обращает на себя внимание тот факт, что константы скорости разложения в ди- и триперекисных соединениях меньше, чем константы соответствующих по строению диацильных моноперекисей и моно-

Таблица 2

**Кинетические параметры полимеризации стирола, инициированной
ди- и триперекисными соединениями**

Перекись, №	Параметры	Концентрация инициатора, моль/л					$k_{\text{д}} \cdot 10^4$		
		0,05	0,025	0,0125	0,005	0,001	k'	k''	k'''
I	$v_{\text{п}} \cdot 10^4$	14,7	10,6	7,3	4,5	2,1	2,3	2,1	0,42
	\bar{P}_1	254	396	489	816	2344			
II	$v_{\text{п}} \cdot 10^4$	22,7	16,0	11,6	7,2	3,1	5,7	—	0,41
	\bar{P}_1	214	254	366	604	1370			
III	$v_{\text{п}} \cdot 10^4$	21,9	14,9	10,6	7,0	3,0	5,1	4,5	—
	\bar{P}_1	214	281	396	505	1390			
IV	$v_{\text{п}} \cdot 10^4$	15,1	10,9	7,5	4,5	1,8	2,4	2,0	0,42
	\bar{P}_1	254	422	604	853	1899			
	\bar{P}_2	708	1103	2422	4265	7036			
V	$v_{\text{п}} \cdot 10^4$	23,3	16,5	11,4	7,6	3,5	6,0	5,5	—
	\bar{P}_1	214	227	295	489	1475			
	\bar{P}_2	554	947	1475	2560	3954			
VII	$v_{\text{п}} \cdot 10^4$	13,9	10,1	8,0	4,2	2,0	2,2	2,6	0,44
	\bar{P}_1	202	309	458	673	1762			
VIII	$v_{\text{п}} \cdot 10^4$	15,0	11,0	7,8	5,2	2,4	2,4	3,4	—
	\bar{P}_1	177	281	396	678	1285			
	\bar{P}_2	471	554	816	1432	2900			
IX	$v_{\text{п}} \cdot 10^4$	13,4	—	7,1	4,2	2,0	2,0	—	—
X	$v_{\text{п}} \cdot 10^4$	8,3	6,0	4,2	3,0	0,99	—	—	0,42
	\bar{P}_1	396	779	816	1142	2276			
	\bar{P}_2	1203	1562	2560	2722	3600			

перэфиров [4]. Эти результаты указывают на взаимное стабилизирующее влияние двух перекисных групп в молекуле диперекиси, отмеченное ранее [8] на примере симметричных диперекисей. В изученном ряду соединений этот стабилизирующий эффект уменьшает константу разложения в 2—3 раза. Практическое совпадение констант разложения синтезированных нами модельных соединений IX и X, сочетающих в молекуле соответствующую перекисную группу с эфирной, показывает, что уменьшение констант разложения ди- и триперекисей связано с упрочняющим влиянием электроноакцепторных карбонильных групп на ацильную перекисную связь.

Энергии активации реакции термического разложения диацильных перекисных группировок E_1 имеют значения в пределах 29,5—32, а перэфирных группировок E_2 — 36—37,5 ккал/моль, что близко к значениям энергий активации у диацильных перекисей алифатических кислот и у их перэфирных аналогов [4]. Энтропия активации реакции термического разложения у диацильных группировок S_1 (5,5—14,4 кал/град) несколько меньше, чем у перэфирных S_2 (14,4—18,6 кал/град).

Дилатометрическим методом исследована кинетика полимеризации стирола, инициированная рассматриваемыми ди- и триперекисями. Концентрацию инициатора варьировали в пределах 0,05—0,001 моль/л. Температура полимеризации 95—110°.

Для различных концентраций изученных перекисей мы получили экспериментальные значения начальных скоростей полимеризации v_n и определенных вискозиметрически [9] средних степеней полимеризации полистиролов, выделенных на глубинах превращения 10% \bar{P}_1 и 100% \bar{P}_2 (табл. 2). В табл. 2 включены, кроме того, значения констант инициирования для перекисных диацильных групп k'' при 95°, рассчитанные по основному уравнению полимеризации из значений v_n и констант роста и обрыва $k_p / k_o^{1/2}$, взятых из [10], а также из значений v_n и средней степени полимеризации k''' , принимая, что обрыв протекает по механизму рекомбинации [11]. Мы приводим также значения констант инициирования перэфирных групп при 110° для некоторых ди- и триперекисей и модельного перэфира k''' , рассчитанные из значений v_n , определенных в условиях, когда разлагается только перэфирная группа.

Анализ полученных данных показывает, что изменение v_n в ряду ди- и триперекисей при умеренных температурах вплоть до 95° происходит симбатно термической устойчивости их диацильных перекисных связей. Как следует из строения, перекись IX лучше всего моделирует диацильную группировку перекиси VII. Близость k_1 IX и соответствующих констант разложения диацильной перекисной группировки VII, а также практическое равенство v_n стирола при одинаковых мольных концентрациях, инициированных соединениями VII и IX, подтверждает, что в случае триперекиси VII полимеризация при 95° в начальный период протекает практически только за счет разложения более лабильной диацильной перекисной группировки. Несколько большее значение v_n в присутствии ди-перекисей I—V, чем у соединения IX, равно как и меньшая термическая устойчивость их диацильных перекисных группировок, объясняется тем, что диацильная перекисная группировка подвержена влиянию только одной, а не двух (как у IX) карбонильных групп.

По методике [9] определены коэффициенты передачи на инициатор π_i . Для соединений I—V передачи на инициатор при применяемых нами концентрациях практически нет, для перекиси VII $\pi_i = 0,04—0,06$, для соединения VIII — 0,08—0,16. Эти данные позволяют объяснить некоторое различие в значениях констант скоростей инициирования для соединений VII и VIII, рассчитанных из значений $v_n \bar{P}_1$ и из данных $k_p / k_o^{0.5}$.

При полимеризации до более глубокой стадии в таких условиях (концентрация инициатора или температура), когда лабильная перекисная группировка разлагается полностью задолго до полного превращения мономера в полимер, отчетливо видно уменьшение v_n со временем (рис. 3). Начальный прямолинейный участок кривой накопления полимера постепенно переходит во второй прямолинейный участок, имеющий значительно меньший наклон к оси времени. Следует отметить, что время перехода первого прямолинейного участка во второй соответствует времени практически полного распада более лабильной перекисной группировки.

Экспериментально определенные k''' ди- и триперекисей хорошо совпадают с константой инициирования модельного перэфира X, что соглашается с близкими значениями констант термического разложения перэфирных группировок для всех ди- и триперекисей и модельного перэфира.

Таким образом, при использовании ди- и триперекисей идет двухстадийный процесс полимеризации. Первая стадия, идущая с большой скоростью, инициируется радикалами, образующимися при разложении бо-

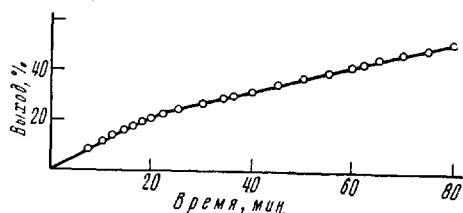


Рис. 3. Выход полистирола при инициировании полимеризации перекисью VII; концентрация инициатора 0,01 моль/л, 110°

лее лабильной диацильной перекисной группировки, вторая стадия — радикалами, образующимися при разложении перэфирной группы. На этой стадии полимеризации в инициировании принимают участие уже и макрорадикалы, образующиеся при разложении перэфирных групп, вошедших в виде концевых групп в состав макромолекул. Такой характер протекания полимеризационного процесса подтверждается результатами изучения кривых молекулярно-весового распределения (МВР) полистиролов, полученных в присутствии III при 95° и выделенных нами на глубинах превращения 10 и 100% (рис. 4). Фракционирование проводили на колонке по методике [12].

Как следует из рис. 4, дифференциальная кривая МВР полистирола, выделенного при 10% превращения, имеет бимодальный характер с высоким максимумом при $[\eta] = 0,8$ и меньшим при $[\eta] = 1,1$. При проведении полимеризации до глубины превращения 100% характер кривой МВР резко меняется. Кривая МВР из бимодальной превращается в тримодальную с максимумами при $[\eta] = 0,9, 2,1$ и $2,6$.

Изменение интенсивности максимумов на кривой МВР и перемещение их в область с более высоким молекулярным весом подтверждают, что полимеризация, инициированная перекисями, содержащими перекисные связи, протекает по ступенчатому механизму [2].

Рис. 4. Дифференциальные кривые МВР полистиролов, полученных при инициировании полимеризации перекисью III, концентрация инициатора — 0,00125 моль/л, 95°; 10 (1), 100% превращения (2)

различные по устойчивости перэфирные и диацильные перекисные связи, протекает по ступенчатому механизму [2].

Рассматриваемые нами диперекиси (I—VI) и триперекиси (VII, VIII) за счет значительного различия в термоустойчивости двух перекисных групп можно использовать для получения полимеров с концевыми пере-

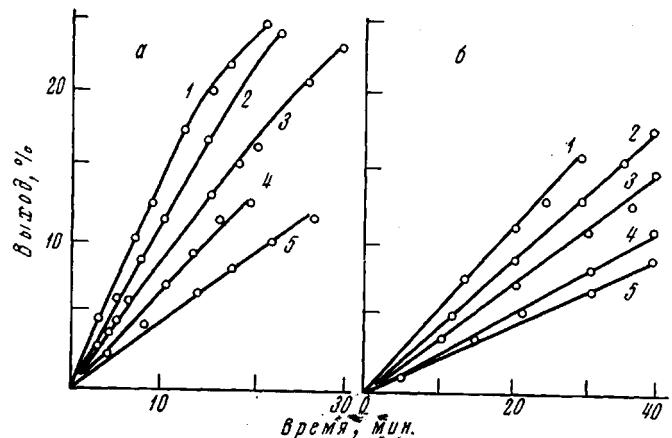


Рис. 5. Полимеризация стирола, 110° (a) и блок-сополимеризация его с метилметакрилатом (б) под действием активного полистирола, 95°

Соотношение активный полимер — мономер: 1 — 1 : 1, 2 — 1 : 2, 3 — 1 : 3, 4 — 1 : 4, 5 — 1 : 5.

Таблица 3

Константы скорости термического разложения перэфирных связей перекисей VII, VIII и активных полистиролов, полученных на их основе

Инициатор	Температура, °C	k_2 , сек ⁻¹	
		метод ингибиторов	метод иодометрии
VII Активный полистирол на основе VII	110	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$
	110	$3,6 \cdot 10^{-5}$	—
VIII Активный полистирол на основе VIII	120	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
	120	$1,5 \cdot 10^{-4}$	—

кисными группами — «активных полимеров», которые могут быть применены в качестве высокомолекулярных инициаторов при получении блок-сополимеров. Причем, проводя полимеризацию с соответствующими концентрациями перекисей и температурными режимами, можно подобрать оптимальные условия для получения активного полимера. В случае применения диперекисей в каждую макромолекулу входит одна, а в случае триперекисей — две концевые перекисные группы.

Интересно рассмотреть более подробно инициирующую активность такого активного полимера. Для этого нами изучена скорость термического

Таблица 4

Характеристика активного полимера и кинетические характеристики полимеризации и блок-сополимеризации, инициированной активным полимером

Активный полимер				Гомо- и блок-сополимер				
первый мономер	инициатор	молекулярный вес	число концевых групп	второй мономер	температура (ко)полимеризации, °C	соотношение активный полимер : мономер	v (ко)полимеризации, %/час	[η]
Стирол	VII	47 600	2	Стирол MMA »	110	1 : 5	24,9	1,47
					95	1 : 5	—	3,03
					110	1 : 5	—	2,55
Стирол	VII	14 800	1,2	Стирол	110	1 : 1	73,2	0,23
						1 : 2	62,0	0,26
						1 : 3	46,4	0,32
						1 : 4	38,0	0,41
						1 : 5	29,0	0,50
						1 : 6	25,0	0,55
Стирол	VIII	57 600	1,7	MMA	95	1 : 1	39,6	0,89
						1 : 2	27,3	1,01
						1 : 3	22,8	1,28
						1 : 4	17,1	2,03
						1 : 5	13,5	3,45
Дивинил	VII	8400	0,69	Стирол	110	1 : 3	74,0	Полимер плохо растворим
						1 : 4	65,0	
						1 : 5	58,0	
						1 : 6	51,0	
						1 : 7	47,0	
Дивинил	VII	6300	0,64	MMA	95	1 : 4	35,0	То же
						1 : 5	32,0	
						1 : 6	31,0	
						1 : 7	27,0	

разложения перэфирных группировок перекисей VII и VIII, а также активного полистирола, полученного на их основе методом ингибиторов [13] в хлорбензоле. В качестве ингибиторов были взяты иод и α, α' -дифенил- β -пикрилгидразил. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, k_2 перекисей в хлорбензоле, определенные методом ингибиторов, по величине близки к соответствующим константам, определенным иодометрически при разложении в этилбензоле. Скорости термического разложения перэфирных группировок и активного полистирола практически одинаковы. Поэтому при выборе оптимальных условий получения высокомолекулярных полимеров и блок-сополимеров можно пользоваться кинетическими данными термоустойчивости перекисных соединений.

Нами также изучена полимеризация стирола и метилметакрилата (ММА), инициированная активным полистиролом при различном весовом соотношении активный полимер — мономер (рис. 5, табл. 4).

Как видно из рис. 5, v_n (и блок-сополимеризации), инициированная активным полимером, в начальный период постоянна и зависит от количества полимерного инициатора. Если сравнить численные значения v_n и средних степеней полимеризации образующихся полимеров, приведенные в табл. 4, с данными работы [14], следует отметить, что при инициировании полимеризации активным полистиролом степень полимеризации образующегося полимера (с учетом степени полимеризации высокомолекулярного инициатора) оказывается значительно выше, чем при полимеризации в присутствии низкомолекулярного инициатора в аналогичных условиях (v_n , температура процесса).

Скорость полимеризации и блок-сополимеризации, а также молекулярные веса образующихся полимеров можно легко регулировать, изменения исходное соотношение полимерно-мономерной смеси и температуру процесса на первой и второй стадии полимеризации.

Выводы

1. Предложены и рассмотрены новые ди- и триперекисные инициаторы радикальной полимеризации и блок-сополимеризации, содержащие термически неэквивалентные перекисные (диацильную и перэфирную) группировки.

2. Изучены кинетические параметры термического разложения шести диперекисей и двух триперекисей, содержащих неэквивалентные перекисные группы. По изменению ИК-спектров в процессе разложения доказан ступенчатый механизм их распада. Определены количественные параметры, характеризующие термическое разложение диацильной перекисной и перэфирной группировок раздельно при различных температурах.

3. Изучена кинетика полимеризации стирола, инициированной рассмотренными ди- и триперекисями. Показан ступенчатый характер кривых накопления полимера. Определены скорости полимеризации при различных концентрациях инициатора, рассчитаны константы скорости инициирования для перекисных диацильных и перэфирных группировок. Определены молекулярные веса образующихся полимеров, выделенных на разных глубинах превращения (10 и 100%).

4. Показана возможность проведения полимеризации по ступенчатому механизму, что подтверждено кривыми молекулярно-весового распределения полистиролов, выделенных на глубине 10 и 100%.

5. На примере блок-сополимеров стирола — метилметакрилата, дивинила — стирола показана возможность использования полимерных инициаторов для получения блок-сополимеров. Приведены оптимальные условия

получения блок-сополимеров и показана принципиальная возможность регулирования их состава.

Одесский государственный университет
им. И. И. Мечникова

Поступила в редакцию
23 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Иванчев, А. И. Юрженко, В. И. Галибей, А. И. Присяжнюк, Ю. Н. Анисимов, Авт. свид. 218431, 1968; Бюлл. изобретений 1968, № 17, 80.
2. А. И. Присяжнюк, С. С. Иванчев, Высокомолек. соед., А12, 450, 1970.
3. С. С. Иванчев, Т. А. Толпигина, А. И. Присяжнюк, В. И. Галибей, Высокомолек. соед., Б12, 466, 1970.
4. А. И. Юрженко, С. С. Иванчев, В. И. Галибей, Докл. АН СССР, 140, 1348, 1964; В. И. Галибей, А. И. Юрженко, С. С. Иванчев, Укр. химич. ж., 29, 1282, 1963.
5. В. И. Галибей, Т. А. Толпигина, С. С. Иванчев, Ж. органич. химии, 6, 1585, 1970.
6. С. С. Иванчев, А. И. Юрженко, Ю. Н. Анисимов, Ж. физ. химии, 39, 1900, 1965.
7. Ю. Н. Анисимов, С. С. Иванчев, А. И. Юрженко, Ж. прикл. спектроскопии, 6, 239, 1967.
8. С. Г. Еригова, С. С. Иванчев, Высокомолек. соед., А11, 2082, 1969.
9. F. Mayo, R. Gregg, H. Matheson, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1691, 1951.
10. С. С. Иванчев, Диссертация, 1968.
11. G. Henrici-Olive, S. Olive, Makromolek. Chem., 68, 120, 1963; H. Kammerer, W. Schneider, K. Steinfort, Makromolek. Chem., 72, 86, 1964.
12. C. D. Baker, J. P. Williams, J. Chem. Soc., 1956, 2352.
13. Е. Т. Денисов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 812; 1963, 2037.
14. В. И. Галибей, Диссертация, 1965.

RADICAL STEP-REACTION POLYMERIZATION AND BLOCK COPOLYMERIZATION INITIATED BY DI- AND TRIPEROXY COMPOUNDS

T. A. Tolpygina, V. I. Galibey, S. S. Ivanchev

Summary

The initiating activity of six di- and three triperoxy compounds containing acyl peroxide and perester groups has been considered for the cases of polymerization of styrene and block copolymerization of styrene with methyl methacrylate and divinyl with styrene. The study of the kinetics of thermal decomposition and polymerization under steady state conditions has shown these processes to follow a step-reaction mechanism, which allows to increase the molecular weight of the polymers formed and at the same time to retain high polymerization rates. With the use of such initiators it is possible to obtain «active» polymers and subsequently block copolymers.
