

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андреев, Г. Л. Слонимский, В. Ю. Левин, Ю. К. Годовский, И. К. Кузнецова, Д. Я. Цванкин, В. А. Москаленко, Л. И. Кутейников, Высокомолек. соед., А12, 1268, 1970.
2. К. А. Андреев, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Н. В. Перцова, В. А. Темниковский, Высокомолек. соед., А14, № 8, 1972.

УДК 541.64 : 547.469

РАСЧЕТ ПО МЕТОДУ ХЮККЕЛЯ ВОЗМОЖНОСТИ СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНОГО РАСПАДА ТИУРАМА

А. О. Литинский, Р. Ш. Френкель, Т. И. Есина

Исследование механизма свободно-радикального распада тетраметилтиурамдисульфида (тиурама) методом ЭПР проведено в работе [1]. Предполагается, что тиурам распадается преимущественно по S—S-связи и с меньшей вероятностью — по C—S-связи. Для уточнения этих данных была рассчитана электронная структура тиурама *.

Был использован полуэмпирический вариант метода молекулярных орбиталей — расширенный метод Хюккеля [4]. Учитывались все валентные атомные орбитали (АО) S и P типа. Необходимые потенциалы ионизации валентных состояний рассчитывали по работе [5]. Экспоненты для АО слейтеровского типа взяты из работы [6] (таблица); конфигурация тиурама описана в работе [7].

Электронные заряды Q на атомах серы, образующих S—S-связь, равны 0,236; электронные заселенности ρ этой связи — 0,612; Q на углеродных атомах связи C—S — 0,62; ρ этой связи — 0,84.

Сравнение электронных зарядов и заселеностей связей S—S и C—S подтверждает данные работы [1], ибо связь S—S является более слабой, чем связь C—S. Возможности разрыва связи C—S препятствует также электростатическое притяжение атомов вследствие отличия их электронных зарядов. В случае же связи S—S возможно только отталкивание между атомами среды. Разумеется, эти данные справедливы только в случае распада в неполярных средах.

Слейтеровские экспоненты и потенциалы ионизации валентных состояний атомов

Атом	Тип АО	Слейтеровская экспонента	Потенциал ионизации, эв
C	2S	1,608	21,34
	2P	1,568	11,54
N	2S	1,923	27,51
	2P	1,917	14,34
	3S	2,122	21,05
	3P	1,827	12,49
H	1S	1,00	13,60

Выходы

Произведен расчет электронной структуры молекулы тиурама, и сделан вывод о большей вероятности свободно-радикального распада тиурама по S—S-связи.

Всесоюзный научно-исследовательский
и конструкторско-технологический
институт резиновой промышленности

Поступила в редакцию
28 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н. Манько, С. М. Кавун, Е. А. Ильина, В. А. Шершнев, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., Б11, 447, 1969.
2. Г. И. Каган, Г. М. Каган, И. Н. Фундильер, Теоретич. и эксперимент. химия, 3, 444, 1967.

* Вычисления проводили на ЭВМ БЭСМ-4 ВЦ АН Литовской ССР по программам [2, 3]. Авторы благодарны Л. М. Балевичусу, принимавшему участие в расчетах, а также З. В. Звонковой за консультацию по некоторым вопросам.

3. Ю. А. Кругляк, Г. Г. Дядюша, В. А. Куприевич, Л. М. Подольская, Г. И. Каган, Методы расчета электронной структуры и спектров молекул, изд-во «Наукова думка», 1969.
 4. R. Hoffmann, J. Chem. Phys., **39**, 1397, 1963.
 5. L. Oleari, L. Sipio, E. Michelis, Molek. Phys., **10**, 97, 1967.
 6. E. Clement, D. L. Raimondi, J. Chem. Phys., **38**, 2656, 1963.
 7. K. Linding, Acta Chem. Scand., **19**, 1509, 1965.
-

УДК 541.64 : 548.517

ЗАВИСИМОСТЬ ХАРАКТЕРА КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПЛЕНОК ИЗ ХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКА ОТ УСЛОВИЙ ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ

A. A. Martirosyan, B. A. Rapaport, H. A. Bezirganyan

В данной работе рентгеновским методом [1—3] и методом малоуглового рассеяния света [4, 5] изучено влияние на структуру пленок хлоропренового каучука температуры изготовления и скорости испарения растворителя. Известно, что изменение размеров кристаллитов и сферолитов определенным образом влияет на морфологию каучуков, поэтому имеет важное значение исследование размеров кристаллитов и сферолитов в зависимости от условий их образования.

Для исследования были приготовлены пленки из образца хлоропренового каучука — наирита, заполимеризованного при 5° с регулятором — серой. Раствор этого образца в бензоле вливали равными порциями в одинаковые сосуды. Из них при температурах — 10—35° формовали пленки (испарение происходило с открытой поверхности сосуда). Затем для каждого из температурных режимов формования пленки скорость испарения растворителя регулировали изменением размеров зеркала поверхности испарения раствора с таким расчетом, чтобы для каждой из температур формования скорость испарения отличалась бы как $v : v/3$, где $v = v_1$ (одна серия опытов), а $v/3 = v_2$ (другая серия опытов). Следовательно, скорость испарения для каждой из температур формования во второй серии опытов втрое выше, чем в тех же температурных условиях в первой серии. Пленки, полученные формированием в разных температурных режимах при двух различных скоростях испарения растворителя, были исследованы рентгенографическим и оптическим методами. Для скорости испарения v_1 были получены пленки 1—7 при температурах формования — 10, —6, 0, 6, 10, 25, 35° соответственно, а для скорости v_2 — пленки 8—14 при тех же соответствующих температурах формования (регулятор — сера).

Рентгенограммы были получены в специальных камерах на установке УРС-60 с $\text{Cu}K\alpha$ -излучением. Плоская рентгеновская пленка была вставлена перпендикулярно первичному пучку. Рентгенограммы имели вид концентрических окружностей (дифракция в поликристаллических образцах). Для определения размеров кристаллитов эти рентгенограммы были микрофотометрированы в радиальном направлении, а ширины линий и размеры кристаллитов определяли методом, описанным в работах [1—3].

Рентгенографические исследования. Сравнительно резкие и четкие рентгеновские дифракционные линии, полученные на рентгенограммах всех образцов, являются доказательством того, что последние находились в кристаллическом состоянии. Но, как показывают микрофотограммы этих дифракционных линий, полуширины дифракционных максимумов на рентгенограммах различных образцов значительно отличаются друг от друга.

На рис. 1 приведена рентгеновская кратина образца 3, а на рис. 2 — микрофотометрические кривые образцов 3 и 7. Разница между полуширинами дифракционных максимумов вызвана изменениями в размерах кристаллитов (влияние других факторов на полуширины дифракционных линий описано в [6, 7]).

Эксперимент и расчеты показали, что при постоянной скорости испарения с изменением температуры формования размеры кристаллитов в