

При увеличении концентрации наполнителя для постоянного времени отверждения, равного 24 час. (рис. 1), и при увеличении времени отверждения для постоянной концентрации наполнителя (рис. 2) твердость композиции изменяется аналогично адгезии.

Нами были проведены ИК-спектроскопические исследования процесса полимеризации эпоксидного олигомера. На рис. 3 приведены данные по изменению в процессе отверждения числа непрореагировавших эпоксидных групп, определенных по относительной интенсивности полосы поглощения 915 cm^{-1} в ИК-спектре исходного и содержащего 3 и 10 вес.% окиси алюминия эпоксида. Сопоставляя данные рис. 2 и 3, можно видеть, что относительное расположение кривых, соответствующих различному содержанию окиси алюминия, для твердости полиэпоксида (рис. 2) и количества прореагировавших эпоксидных групп (рис. 3) одинаково. При этом зависимость количества прореагировавших эпоксидных групп от содержания наполнителя в диапазоне 0—10 вес.% при одинаковом времени отверждения и содержании отвердителя аналогична концентрационной зависимости твердости и адгезии полиэпоксида (рис. 1, кривые 1, 3, 5). Соответственно изменяется оптимальное количество отвердителя (рис. 1, кривая 4).

Полученные данные показывают, что минимум для полиэпоксида в области малых концентраций наполнителя связан с влиянием частиц наполнителя на процесс полимеризации.

Калориметрические исследования процесса отверждения эпоксида подтверждают данные механических и спектроскопических исследований. Так, температура композиции для постоянного количества отвердителя и одинакового времени отверждения при увеличении содержания окиси алюминия в диапазоне 0—10 вес.% изменяется аналогично количеству прореагировавших эпоксидных групп, а также твердости и адгезии полиэпоксида (рис. 1, кривые 1, 3, 4, 5).

Институт механики металлополимерных систем АН БССР

Поступила в редакцию
6 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Акугин, Г. М. Озеров, В. А. Каргин, Пласт. массы, 1966, № 12, 32.
2. Н. И. Егоренков, В. А. Белый, Докл. АН БССР, 15, 790, 1971.
3. Э. Э. Вирлич, А. Д. Домашнев, Химич. и нефтян. машиностроение, 1968, № 1, 25.
4. Э. Э. Вирлич, А. Д. Домашнев, Химич. и нефтян. машиностроение, 1967, № 1, 32.
5. А. Т. Санжаровский, М. С. Дыльков, П. И. Зубов, Лакокрасочные материалы и их применение, 1964, № 6, 17.
6. В. А. Белый, Н. И. Егоренков, Ю. М. Плескачевский, Адгезия полимеров к металлам, «Наука и техника», 1971.
7. М. Бессонов, Е. Кувшинский, Заводск. лаб., 28, 504, 1962.

УДК 541.64:547.538.141

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ИНИЦИИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЕРЕКИСЕЙ ПРИ БЛОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

B. A. Пучин, M. B. Похмурская, | T. I. Юрженко |

Наличие в боковых цепях макромолекул даже небольших количеств перекисных групп открывает широкие возможности для синтеза модифицированных сополимеров [1, 2], бессерных вулканизаторов [3] и использования их в качестве присадок к дизельному топливу [4].

Ранее нами было показано [5], что ненасыщенные полимеризующиеся перекиси (пермономеры) способны не только инициировать радикальную полимеризацию подобно насыщенным перекисям, но и одновременно всту-

пать в реакцию сополимеризации с винильными мономерами, образуя реакционноспособные сополимеры, которые также генерируют свободные радикалы.

Представляло интерес исследование инициирующего действия некоторых новых полимерных перекисей при блочной полимеризации стирола в сравнении с низкомолекулярными перекисями.

Исследовали следующие моно- и полифункциональные перекисные соединения: поли-трет.бутилперакрилат (I), который содержал 10,5% активного кислорода [O] (в мономере 11,1%) и имел $[\eta]=0,290 \text{ мл/г}$; трет.бутилперпропионат (II), [O]=11,0% (вычислено 10,95%); поли-трет.бутилперметакрилат (III), [O]=8,70% (в мономере 9,9%), $[\eta]=0,105 \text{ мл/г}$; трет.бутилперизобутират (IV), [O]=9,65% (вычислено 9,99%); полидиметилстинилметилгидроперекись (V), [O]=10,00% (в мономере 12,6%), $[\eta]=-0,558 \text{ мл/г}$; полидиметилэтинилметилтрет.бутилперекись (VI), [O]=7,6% (в мономере 8,7%), $[\eta]=0,133 \text{ мл/г}$.

Полимерные перекиси синтезировали по описанному ранее методу [6]. Инициирующую активность их оценивали по скорости полимеризации стирола в дилатометрах и ампулах при начальных концентрациях 0,00565; 0,0141; 0,0282 и 0,0565 моль/л в расчете на звено. Молекулярный вес полистирола определяли вискозиметрически [7], а активный кислород в исходных инициаторах контролировали иодометрически [8].

Результаты и их обсуждение

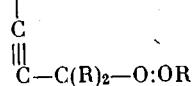
Характерной особенностью полимерных перекисей является то, что перекисные группы у них расположены регулярно по длине макромолекулы. Кроме того, при термолизе полиперекисей происходит последовательное разложение активных групп, что обуславливает многократное образование свободных радикалов из одной и той же активной макромолекулы. В силу этого рост молекулярного веса по ходу полимеризации происходит непрерывно. Важной особенностью таких макроинициаторов является то, что у них реакционные центры можно располагать на разном расстоянии от основной цепи. Так, у полиперакрилатов перекисная группа находится через один углеродный атом от основной цепи. При замене

Средние значения скоростей полимеризации v_{π} , констант скоростей полимеризации k_{π} , молекулярных весов полистирола \bar{M}_v и общей энергии активации реакции полимеризации E_{π} при различных температурах и концентрациях перекисей

Инициатор	$T, ^{\circ}\text{C}$	$v_{\pi} \cdot 10^5, \text{ моль/л}\cdot\text{сек}$				$k_{\pi} \cdot 10^4, \text{ моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{1/2} \cdot \text{сек}^{-1}$	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$			$E_{\pi}, \text{ ккал/моль}$		
		концентрация перекиси, основно-моль/л					концентрация перекиси, основно-моль/л					
		0,00565	0,0141	0,0282	0,0565		0,00565	0,0282	0,0565			
I	60	1,52	2,30	2,86	4,67	0,22	765,4	372,2	302,0	27,9		
	70	5,01	8,02	11,30	16,50	0,80	707,2	246,0	152,7			
	80	15,8	24,9	36,05	—	2,43	678,1	195,0	63,0			
II	70	1,15	—	4,60	6,44	0,36	632,0	545,0	390	23,2		
	80	3,92	—	9,41	13,13	0,81	535,0	311,0	280			
	90	10,64	—	23,85	34,69	2,29	459,0	211,0	187			
III	80	33,02	—	107,6	—	—	301,1	75,7	—	—		
	70	7,31	—	19,16	24,15	1,29	360,0	179,5	125,6			
	80	18,20	—	42,11	52,28	2,88	271,0	139,7	88,0			
IV	90	35,75	—	88,02	125,17	5,75	198,5	75,5	48,0	19,8		
	60	0,97	1,24	1,94	3,38	0,18	1510,0	874,0	629,5			
	70	3,20	4,96	7,37	10,38	0,61	1318,0	619,0	419,9			
V	80	10,87	17,08	24,40	—	1,93	1199,0	420,0	235,0	26,5		
	70	0,36	—	0,79	1,38	0,08	1325,0	895,8	473,4			
	80	0,89	1,51	2,20	—	0,19	1007,0	772,0	425,0			
VI	90	1,70	2,44	3,73	5,74	0,39	796,8	706,8	417,8	20,1		

у третичного углеродного атома основной цепи водорода на электронодонорные (CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7) или электроноакцепторные (Cl , Br) заместители устойчивость их понижается [2].

Алкеналкинныи инициаторы $\sim \text{H}_2\text{C}-\text{CH} \sim$

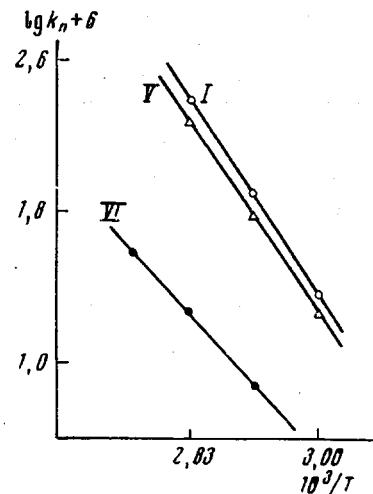


являются термически устойчивыми [2]. Следовательно, меняя структуру полимерной перекиси, можно регулировать ее термическую устойчивость и управлять процессом радикалообразования. В связи с отмеченными различиями в строении макроинициаторов интересно было выяснить особенности и взаимозависимость между общей скоростью полимеризации и свойствами полистирола в сопоставлении с инициированием низкомолекулярными перекисями.

Результаты исследований показали, что глубина полимеризации в присутствии изучаемых инициаторов изменяется линейно со временем (до конверсии 10–15%); это позволило рассчитать скорость полимеризации для испытанных концентраций перекисей. Кроме того, из данных таблицы следует, что более эффективными генераторами свободных радикалов являются полифункциональные перекиси I и III, чем низкомолекулярные насыщенные перекиси II и IV, которые моделируют звено макромолекулы. Кроме того, полимерные перекиси в свою очередь различаются между собой по инициирующему действию, что связано с их термической устойчивостью, и по активности они располагаются в следующий ряд: III > I > V > VI. Таким образом, инициирующее действие полимерных перекисей с активными центрами в боковых цепях макромолекул находится в симбатной зависимости от термической устойчивости перекисных связей; дальнейшее инициирование реакции полимеризации осуществляется вследствие распада связей — O : O в макромолекуле, что приводит к образованию разветвленного полистирола.

Зависимость логарифма константы скорости полимеризации от обратной величины абсолютной температуры удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса (рисунок). Величины E_a приведены в таблице.

Наконец, интересно было выяснить влияние данных инициаторов на молекулярный вес полистирола, учитывая то обстоятельство, что полифункциональные перекиси в отличие от монофункциональных способны последовательно распадаться по связям — O : O, генерируя первичные свободные радикалы различной структуры и подвижности. Из результатов, приведенных в таблице, видно, что средние молекулярные веса полистирола на низких стадиях конверсии находятся в обратной зависимости от концентрации макроинициаторов. Кроме того, из таблицы следует, что имеются некоторые различия в характере изменения молекулярных весов при инициировании моно- и полифункциональными перекисями. Так, при концентрации полимерной перекиси I 0,00565 осново-моль/л они выше, чем в присутствии низкомолекулярной перекиси II. Однако при повышении содержания той же перекиси I до 0,0565 осново-моль/л, наоборот, средние молекулярные веса полистирола понижаются. Вместе с тем, приведенные данные показывают, что природа макроинициатора оказывает существенное влияние на численное значение молекулярных весов полистирола и



Зависимость $lg k_p$ от $1/T$ при полимеризации стирола в присутствии полимерных перекисей

в общем с макроинициаторами V, VI они выше, чем с полиперакрилатами I и III.

При достижении конверсии 50—60% (в присутствии макроинициаторов V и VI) наблюдается выделение газообразных продуктов, которые состоят из предельных (метан, этан, пропан и др.) и непредельных углеводородов, что, очевидно, связано с превращениями макрорадикалов в вязкой среде в результате «эффекта клетки». Можно полагать, что при инициировании полимерными перекисями на низких стадиях превращения образуются предпочтительно линейные макромолекулы; в дальнейшем по ходу реакции накапливаются в системе разветвленные, а на более глубоких стадиях вследствие повышения вязкости среды и рекомбинации макрорадикалов — также циклические и трехмерные сополимеры.

Таким образом, полимерные инициаторы с активными перекисными группами в боковых цепях макромолекул способны вызывать радикальную полимеризацию винильных мономеров при относительно низких температурах с образованием полимеров разной структуры.

Львовский политехнический
институт

Поступила в редакцию
16 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, С. А. Воронов, М. С. Британ, Высокомолек. соед., *Б10*, 530, 1968.
2. В. А. Пучин, Диссертация, 1970.
3. Т. И. Юрженко, Л. С. Чуйко, А. А. Киричек, Г. А. Блох, Каучук и резина, 1966, № 12, 6.
4. В. А. Пучин, Т. Т. Юрженко, М. С. Британ, С. А. Воронов, Химия и технол. топлив и масел, 9, 24, 1970.
5. В. А. Пучин, М. В. Пахмурская, Т. И. Юрженко, А. В. Кругль, Высокомолек. соед., *A12*, 248, 1970.
6. В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, С. А. Воронов, М. С. Британ, Высокомолек. соед., *Б9*, 831, 1967.
7. А. И. Шатеншнейер, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Определение молекулярных весов полимеров, «Химия», 1964.
8. L. S. Silbert, D. Swern, *Analyt. Chem.*, 30, 285, 1958.

УДК 541.64:539.107

О МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАРАМЕТРАХ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛАЦЕТАТА И N-ВИНИЛСУКЦИНИМИДА

А. Ф. Николаев, Э. С. Шульгина, В. М. Бондаренко,
В. Г. Рупышев, А. М. Харькова

Полимеры, применяемые в медицине, должны, как правило, обладать узким МВР, строго определенной величиной среднего молекулярного веса и незначительной композиционной неоднородностью. Отклонение от указанных требований часто приводит к полной или частичной потере физиологических свойств.

Цель настоящей работы — исследование неизвестных еще в литературе молекулярных параметров сополимера винилацетата (ВА) и N-винилсукидинимида (ВСИ), являющегося исходным продуктом для получения полимерных солей антибиотика — олеандомицина [1].