

уменьшения толщины пленок, поскольку выделение летучих продуктов деструкции (CO , CO_2 , вода, ацетон) преобладает над процессом присоединения кислорода. Характер изменений в спектрах аналогичен для МПА, МТПА [1] и МЭА, но в пленках на основе МЭА эти изменения более значительны.

Окислительно-деструктивные процессы при старении изменяют надмолекулярную структуру пленок на основе ОЭА, причем характер этих изменений свидетельствует о неравномерном протекании деструкции, что является следствием неоднородности исходных пленок.

В качестве примера на рис. 5 приведены электронно-микроскопическая и оптическая (микроскоп МБИ-6) микрофотографии пленки на основе МПА, подвергнутой старению. Структурные образования, проявляющиеся в пленке, по-видимому, обязаны своим происхождением как разрыхляющему воздействию кислорода на трехмерную сетку, так и неравномерной эрозией пленки при температурно-окислительной деструкции полимера.

Таким образом, функциональность олигомера определяет глубину окислительной деструкции полимеров на основе ОЭА и характер надмолекулярной организации пленок. Наибольшие химические и структурные превращения в процессе старения претерпевают пленки, более глубоко окисленные при их формировании.

Ярославский политехнический институт
Государственный научно-исследовательский
институт лакокрасочной промышленности

Поступила в редакцию
17 XII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Удалова, М. И. Карякина, М. М. Могилевич, Н. В. Майорова, Высокомолек. соед., Б15, 293, 1973.
2. М. М. Могилевич, Н. А. Прищепчик, Лакокрасочные материалы и их применение, 1965, № 4, 8.
3. В. А. Каргин, З. Я. Берестнева, В. Г. Калашников, Успехи химии, 36, 203, 1967.
4. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
5. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физикохимии полимеров, «Химия», 1967.
6. М. И. Карякина, С. В. Якубович, В. В. Маслов, Исследование лакокрасочных покрытий в условиях повышенной влажности и температуры, ГОСИНТИ, 1961.

УДК 541.64:547.538.141

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА, ИНИЦИИРОВАННАЯ НЕКОТОРЫМИ ПЕРЭФИРАМИ И НЕСИММЕТРИЧНЫМИ ДИАЛКИЛПЕРЕКИСЯМИ

*P. В. Кучер, А. А. Турковский, А. М. Устинова,
А. Е. Батог*

Цель настоящей работы — определение кинетических параметров полимеризации стирола в массе, инициированной некоторыми эпоксиперекисями и соответствующими непредельными перекисными соединениями.

В работах [1–3] приводятся сведения о получении полимеров повышенной стабильности и однородности в присутствии эпоксиперекисей, однако кинетические характеристики процесса отсутствуют.

Нами в качестве инициаторов были использованы следующие перекиси: трет.бутилтетрагидро-(I), трет.бутил-3,4-эпоксигексагидропербензоат(II), трет.бутилциклопентенил-(III), трет.бутил-2,3-эпоксициклопентенил-(IV), трет.гексилциклогептенил-(V) и трет.гексил-2,3-эпоксициклопентилперекись(VI).

Способ получения и свойства соединений I, II описаны в [4], а соединений III – VI – в [5]. Скорость термического разложения перекисей в стироле измеряли при 80, 90 и 100° в запаянных ампулах в атмосфере аргона. Концентрацию перекисей варьировали в пределах 0,015–0,1 моль/л. Количество неразложившейся перекиси определяли иодометрически. Предварительными опытами индуцированное разложение перекисей в выбранных нами условиях не было обнаружено. Стирол отмывали от ингибитора, высушивали и перед использованием перегоняли в вакууме в атмосфере аргона.

Скорости полимеризации w_n определяли дилатометрическим методом, проводя полимеризацию до 10%-ной конверсии. Скорости инициирования w_i определяли методом ингибирования полимеризации активным ингибитором [6], принимая при этом стехиометрический коэффициент ингибитора $\mu=0,5$ из работы [7], а также на основании данных о скорости полимеризации и средней длине полимерных цепей P получающихся полистиролов [6]. При этом предполагалось, что обрыв реакционных цепей происходит путем соединения полимерных радикалов. P рассчитывали из характеристических вязкостей толуольных растворов полистиролов по методике [8].

Для определения w_n методом индукционных периодов в качестве ингибитора использовали тетрахлорбензохинон.

Характеристика перекисных соединений

Перекисное соединение	$T, ^\circ\text{C}$	$k_{\text{расп}}, \text{сек}^{-1}$	$E_{\text{расп}}, \text{жкд}/\text{моль}$	$k_H \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$	$E_{\text{и}}, \text{жкд}/\text{моль}$	f^*	P	$W_{\text{II}} \cdot 10^4, \text{моль}/\text{л} \cdot \text{сек}$	$W_{\text{III}} \cdot 10^4, \text{моль}/\text{л} \cdot \text{сек}$	$W_{\text{IV}} \cdot 10^4, \text{моль}/\text{л} \cdot \text{сек}$ (по ингибитору)
I	70	6,46	28,4	3,80	30,4	0,59	900	0,07	1,14	0,98
	80	19,40		11,50		0,60		700	0,14	3,48
	90	65,70		39,40		0,60		500	0,35	11,80
II	70	5,38	29,2	3,34	30,6	0,62	800	0,06	1,00	10,40
	80	17,40		10,95		0,63		600	0,13	3,29
	90	58,30		37,80		0,65		600	0,35	11,40
III	90	0,47	36,4	0,40	36,9	0,85	3400	0,06	0,12	0,12
	100	2,19		1,77		0,84		3000	0,16	0,53
	110	7,34		6,27		0,85		2250	0,40	1,88
IV	90	0,49	36,6	0,42	36,0	0,85	3500	0,08	0,13	0,12
	100	2,20		1,87		0,85		3200	0,17	0,56
	110	7,83		6,65		0,85		2600	0,42	2,00
V	90	—	—	—	—	—	3200	0,07	—	—
	100	—		—		—		2800	0,18	—
	110	—		—		—		2300	0,49	—
VI	90	—	—	—	—	—	3400	0,08	—	—
	100	—		—		—		3000	0,18	—
	110	—		—		—		2300	0,43	—

* f – эффективность инициирования.

Примечание. Концентрация перекисей 0,015 моль/л стирола; $k_{\text{расп}}$ перекисей III, IV определены в хлорбензоле; $k_{\text{расп}}$ перекисей V, VI не удалось определить.

Из таблицы следует, что скорости полимеризации и инициирования зависят от структуры перекиси. Так, при одной и той же температуре эти кинетические параметры полимеризации стирола при использовании в качестве инициаторов перекисных эфиров значительно превосходят таковые при использовании в качестве инициаторов несимметричных диалкильных перекисей.

Эпоксидирование циклогексанового и цикlopентенового колец не приводит к изменению кинетических характеристик полимеризации. Также не сказывается на этих величинах переход от трет.бутилперекисного к трет.гексилперекисному радикалу в случае диалкильных перекисей.

Энергии активации реакции инициирования E_i полимеризации стирола, рассчитанные из значений констант скоростей инициирования k_i , близки к величинам энергий активации реакции термического распада $E_{\text{расп}}$ исследованных перекисей.

Полученные на основании экспериментальных данных значения эффективностей инициирования полимеризации стирола исследованными пере-

кисями изменяются в пределах 0,59–0,65 для перэфиров и в пределах 0,84–0,85 для несимметричных циклопентенил-трет.алкилперекисей. Более низкие значения эффективности инициирования реакции полимеризации перэфираами, очевидно, можно объяснить первичной рекомбинацией радикалов, обусловленной малой подвижностью ацилоксирадикала.

Константы скоростей полимеризации, инициированной трет.бутилтетра- и 3,4-эпоксигексагидропербензоатом, значительно превосходит таковые для трет.бутилперацетата и трет.бутилпербензоата и сравнимы со скоростями и константами полимеризации, инициированной трет.бутилперафираами вторичных алифатических кислот, например трет.бутилперизобутиратом [9]. Из этого можно заключить, что индукционные эффекты, оказываемые на перекисную связь циклогексенильным и 3,4-эпоксициклогексильным радикалами, близки к индукционным эффектам, создаваемым алкильными радикалами.

Сравнение кинетических параметров полимеризации, инициированной исследованными несимметричными диалкильными перекисями, с параметрами полимеризации, инициированной ди-трет.бутилперекисью [10], показывает, что скорость полимеризации в первом случае заметно выше.

Таким образом, можно заключить, что исследованные непредельные перекиси и их эпоксипроизводные представляют собой эффективные инициаторы полимеризации стирола.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского АН УССР

Поступила в редакцию
18 XII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Яп. пат. 9048, 1968; РЖХим, 1969, 16C193П.
2. Е. И. Сембай, Г. И. Елагин, Т. И. Юрженко, Н. В. Карняк, Авт. свид. 382649, 1971.
3. Пат. США. 3558665, 1971.
4. А. М. Устинова, А. А. Туровский, Р. В. Кучер, А. Е. Батог, Ж. органич. химии, 9, 78, 1973.
5. А. А. Туровский, А. М. Устинова, А. И. Сердюк, А. Е. Батог, Ж. общ. химии, 43, 1167, 1973.
6. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
7. Ф. Тюдёш, Л. Шиманди, Высокомолек. соед., 4, 1271, 1962.
8. А. М. Торопцева, К. В. Белогородская, В. М. Бондаренко, Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, «Химия», 1972.
9. С. С. Иванчев, А. И. Юрженко, В. И. Галибей, С. Г. Еригова, Сб. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления, «Химия», 1969, стр. 470.
10. С. С. Иванчев, А. И. Юрженко, Н. И. Соломко, Докл. АН СССР, 140, 1079, 1961.

УДК 541.64:539.3

СВЯЗЬ МЕЖДУ «ДЕРЖАЩИМИ» МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ЦЕПЯМИ И ПРОЧНОСТЬЮ ПОЛИМЕРОВ

С. И. Велиев

В последнее время появился ряд работ, в которых делается попытка установить связь между прочностью аморфно-кристаллических полимеров и их надмолекулярной структурой [1–4]. Предполагается, что низкая разрывная прочность полимера по сравнению с теоретической вызвана малым числом молекулярных цепей, проходящих из кристаллита в кристаллит.

В [5–7] методом ИК-спектроскопии были обнаружены новые химические группировки, образующиеся на концах полимерных молекул после их распада в нагруженных образцах. Согласно [7, 8], скорость накопления