

Второй вириальный коэффициент гибких и жестких цепей. Рассматривая эффективный исключенный объем v_0 , мы касались внутримолекулярных взаимодействий в полимерной цепи. Однако сказанное имеет отношение и к межмолекулярным взаимодействиям. Действительно, второй вириальный коэффициент [7]

$$A_2 \sim (V/M^2)F(v_0), \quad (13)$$

где $V \simeq (\langle h^2 \rangle)^{1/2} \simeq (La)^{1/2}$ — объем отдельной цепи, M — молекулярный вес, F — некоторая гладкая функция. В хороших растворителях, величина A_2 для жестких полимеров, очевидно, больше, чем для гибких цепей с теми же M и L . При этом для гибких цепей наблюдается зависимость A_2 от температуры или качества растворителя, в то же время A_2 жестких цепей с большой локальной асимметрией $p = a/d$ будет меняться гораздо слабее. Действительно, влияние растворителя на A_2 оказывается через изменение размеров, т. е. фактически через изменение числа взаимодействующих звеньев в цепи. Как показано в [6], в области сил отталкивания объемные взаимодействия в жестких цепях крайне малы, вследствие чего размеры таких цепей практически постоянны. В области температур или растворителей, близких к θ -условиям, размеры и термодинамические характеристики жестких цепей меняются более резко, чем в гибких макромолекулах (рис. 3, б), [2]. Поэтому величина A_2 для жестких цепей в этой области будет резко убывать с ухудшением качества растворителя, причем тем более, чем выше жесткость цепи.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
24 X 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Yamakawa, *Modern Theory of Polymer Solutions*, N. Y., 1971.
2. T. M. Бирштейн, А. М. Скворцов, А. А. Сарiban, Высокомолек. соед., A17, 1700, 1975.
3. А. Исахара, Статистическая физика, «Мир», гл. 5, 1973.
4. В. Х. Штокмайер, Сб. Современные проблемы биофизики, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 132.
5. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, N. Y., 1953.
6. Т. М. Бирштейн, А. М. Скворцов, А. А. Сарiban, Высокомолек. соед., A17, № 9, 1975.
7. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, «Химия», 1965.

УДК 541.64:547.538.141

ИНИЦИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АЛКИЛАРИЛЬНЫХ ПЕРЭФИРОВ В БЛОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

М. В. Покхумурская, Н. З. Падалка, В. А. Пучин

В работе [1] показано, что алкильные перэфиры непредельных кислот являются эффективными инициаторами радикальной полимеризации, а их инициирующая активность определяется природой трет.алкильных радикалов, связанных с перекисной группой, и положением олефиновой связи в молекуле.

В данной работе поставлена задача изучить инициирующую активность новых функциональных алкиларильных перэфирам кротоновой кислоты в сопоставлении с их насыщенными аналогами для расширения информации о состоянии О—О-связи и использовании их как генераторов свободных радикалов при синтезе высокополимеров.

Исследовали перэфиры: кумилперкротонат $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ (I) (6,93% активного кислорода; вычислено – 7,26%); кумилпер-*n*-бутират $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ (II) ($\text{O}_{\text{акт}} - 7,11\%$; вычислено – 7,20%); *n*-хлоркумилперкротонат $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ (III) ($\text{O}_{\text{акт}} - 6,15\%$; вычислено – 6,28%), *n*-бромкумилперкротонат $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ (IV) ($\text{O}_{\text{акт}} - 5,28\%$; вычислено – 5,35%); *n*-нитрокумилперкротонат $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ (V) ($\text{O}_{\text{акт}} - 5,91\%$; вычислено – 6,03%); *n*-нитрокумилпер-*n*-бутират $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ (VI) ($\text{O}_{\text{акт}} - 5,99\%$; вычислено 5,99%). Инициирующую активность данных алкиларильных перэфиров оценивали по скорости полимеризации стирола дилатометрическим методом при концентрациях 0,00565; 0,0282 и 0,0565 моль/л и различных температурах.

Молекулярную массу ПС определяли вискозиметрически [2], а активный кислород у перэфиров контролировали иодометрически [3].

В теоретическом аспекте кумилперкротонаты интересны тем, что у них молекулы асимметричны и перекисная О—O-связь подвержена влиянию противоположных по своей природе насыщенного ацильного и алкиль-

Средние значения констант полимеризации $k_{\text{п}}$ молекулярных масс полимеров \bar{M}_v и эффективных энергий активации реакции полимеризации $E_{\text{п}}$ при различных температурах и концентрациях перекисей

Инициатор	$T, ^\circ\text{C}$	$k_{\text{п}} \cdot 10^4$, моль $^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}$	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$			$E_{\text{п}},$ ккал/моль	
			концентрация инициатора, моль/л				
			0,00565	0,0282	0,0565		
I	70	0,43	754,8	325,3	275,5	21,0	
	80	1,14	559,7	215,8	160,3		
	90	2,35	395,0	154,6	108,8		
II	70	0,34	916,8	415,1	300,0	21,7	
	80	0,86	623,0	267,1	186,6		
	90	2,0	425,5	191,1	125,5		
III	70	0,82	224,0	140,0	90,3	14,4	
	80	1,47	115,6	80,1	45,7		
	90	2,64	55,3	41,0	30,1		
IV	70	0,61	303,9	164,0	125,4	17,4	
	80	1,22	161,0	113,3	72,8		
	90	2,46	95,3	72,8	64,0		
V	70	0,22	529,9	250,0	214,9	25,4	
	80	0,67	385,0	174,9	125,3		
	90	1,74	303,5	130,1	71,1		
VI	70	0,28	450,0	219,3	185,0	23,8	
	80	0,84	306,8	154,4	123,6		
	90	1,95	218,4	111,3	63,8		

арильного радикалов, вследствие чего у них наблюдается ряд своеобразных особенностей при распаде. Так, некоторые авторы [4–6] отмечают, что насыщенные кумильные перэфиры в зависимости от реакционной среды способны распадаться в растворах по радикальному или гетеролитическому механизмам. В связи с этим интересно было изучить инициирующую активность кумильных перэфиров кротоновой кислоты в сопоставлении с перэфирами *n*-масляной кислоты.

Полученные результаты исследований приведены на рисунке и в таблице, из которых следует, что незамещенный кумилперкротонат (I) по инициирующей активности (при конверсии 10–12%) существенно не отличается от насыщенного аналога кумилпербутират (II). Введение в *n*-положение бензольного ядра гидроперекисной составляющей перэфира электроотрицательных заместителей, как видно, по-разному сказывается на скорости полимеризации стирола. Так, *n*-хлор- и *n*-бромкумилперкротонаты (III и IV) оказались более активными инициаторами, чем *n*-нитрокумилперкротонат (V) и его насыщенный аналог (VI).

Таким образом, по возрастанию инициирующей активности данные алкиларильные насыщенные перэфиры можно расположить в ряд: III>

$>IV>I>V$, что согласуется со скоростью их термического разложения в растворах [7]. С другой стороны, из сопоставления видно, что введение галоида в *пара*-положение бензольного ядра благоприятствует повышению инициирующей активности тем больше, чем больше электроотрицательность галоида ($\text{Cl} > \text{Br} > \text{H}$). Между тем, введение в то же положение еще более электроотрицательной NO_2 -группы связано с уменьшением скорости полимеризации. Эти результаты можно объяснить тем, что нитрозамещенные перэфиры способны проявлять двойственный характер: инициирование в их присутствии обеспечивается наличием перекисной связи, а с участием нитро группы протекает ингибирование. Обращает на себя внимание и тот факт, что непредельные перэфиры кротоновой кислоты по инициирующей активности мало отличаются от насыщенных аналогов — перэфиров *n*-масляной кислоты, это указывает на то, что инициирующая активность кумилперкротонатов в основном определяется энергией распада перекисной связи и природой заместителей, находящихся в *пара*-положении, а также незначительным участием в этом процессе олефиновой $\text{C}=\text{C}$ -связи.

Дополнительными исследованиями не установлено какого-либо заметного влияния на процесс полимеризации продуктов гетеролитического разложения кумилперэфиров. В пользу радикального механизма распада последних говорят такие данные, как отсутствие полимеризации α -метилстирола, которую, как известно, вызывают продукты ионного характера [8], ингибирование процесса гидрохиноном, получение сополимера стирола с ММА эквимольного состава (1:1) и др.

Рассчитанные эффективные энергии активации реакций полимеризации для изученных алкиларильных перэфиров находятся в пределах 14,4—25,4 ккал/моль.

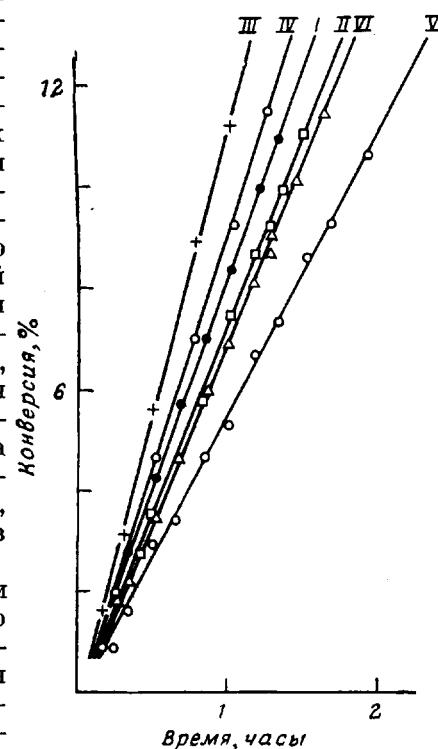
Из данных таблицы видно, что средняя молекулярная масса ПС находится в обратной зависимости от инициирующей активности перэфирного инициатора, его концентрации и температуры. Значение средних молекулярных масс ПС, полученного в присутствии непредельных кумильных перэфиров и их насыщенных аналогов, изменяется в зависимости от условий в пределах от $900\text{--}30\cdot10^3$.

Львовский политехнический институт

Поступила в редакцию
29 X 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Похмурская, В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», вып. 10, 1972, стр. 32.
2. А. И. Шатенштейн, Ю. В. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Александров, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Определение молекулярных весов полимеров, «Химия», 1964.
3. L. S. Silbert, D. Swern, Analyt. Chem., 30, 285, 1958.



Скорость полимеризации стирола в присутствии перэфирных инициаторов I—VI и концентрации 0,0282 моль/л при 80°. Номера кривых соответствуют данным таблицы

4. В. А. Шушунов, В. А. Яблоков, Н. В. Яблокова, Сб. Химия перекисных соединений, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 253.
 5. Т. И. Юрженко, М. Р. Виленская, В. А. Осецкая, Докл. АН СССР, 163, 1181, 1965.
 6. Н. В. Яблоков, В. А. Яблокова, Н. З. Падалка, В. А. Пучин, Кинетика и катализ, 6, 1571, 1970.
 7. Н. З. Падалка, В. А. Федорова, М. В. Похмурская, Вестник политехн. ин-та, Львов, 1973, № 72, 3.
 8. В. В. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии, т. 1, Изд-во АН СССР, 1953.
-

УДК 541.64:547.313.2

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

*Л. И. Лугова, Г. С. Попова, Ф. О. Позднякова,
А. Ф. Луковников*

В настоящей работе рассматривается термоокислительная деструкция сopolимера этилена с винилацетатом (СЭВ) с содержанием винилацетатных звеньев (ВА) от 0 до 100% с целью изучения механизма этого процесса. В литературе имеются только данные о термической и термоокислительной деструкции СЭВ с содержанием ВА не более 20 мол.% [1, 2].

Сopolимеры с содержанием ВА до 18 мол.% были получены блочными сopolимеризацией при давлении 1500 ат и 150° [3] с содержанием 30 мол.% и выше – эмульсионной сopolимеризацией при давлении от 3 до 250 ат и 30° в водной среде [4]. Образцы подвергали очистке многократным переосаждением. Кроме СЭВ исследовали также образцы ПЭ низкой плотности марки 16802-070 и ПВА, полученного эмульсионной полимеризацией. Окисление образцов проводили при 200°.

Состав СЭВ определяли методом ИК-спектроскопии [5]; ИК-спектры получали на спектрофотометре Н-800 фирмы Хильгер с призмой NaCl. Пленки толщиной 10 мкм готовили прессованием или отливали из раствора образца в ССl₄ в зависимости от состава. Количество образующейся гидроперекиси определяли иодометрическим методом [6], а уксусную кислоту, выделяющуюся в результате термоокислительной деструкции, – титрованием 0,1 н. раствором NaOH. Поглощение кислорода определяли на статической вакуумной установке.

Исследовали поглощение кислорода, выделение уксусной кислоты, образование гидроперекиси и продуктов окисления для ряда ПЭ – СЭВ (различного состава) – ПВА.

Поглощение кислорода характеризуется S-образной кинетической кривой и тормозится обычными ингибиторами радикальных реакций. Это дает основание считать, что окисление является радикально-цепным процессом. В процессе окисления сopolимера наблюдается образование гидроперекисей и выделение уксусной кислоты, образующейся за счет отщепления боковых ацетатных групп от макромолекулы. Уксусная кислота выделяется не только в окислительном процессе, но и при чисто термическом разложении СЭВ. Однако в отсутствие кислорода этот процесс идет значительно медленнее. При увеличении содержания звеньев ВА количество гидроперекиси уменьшается (рис. 1). Количество уксусной кислоты возрастает с увеличением ВА до 40–50 мол.%, а затем падает (рис. 2, кривая I).

Процесс образования продуктов окисления СЭВ изучали по ИК-спектрам поглощения. Окисление СЭВ сопровождается ростом поглощения в областях ИК-спектра 1600–1800 и 900–1200 см⁻¹ (рис. 3, a). Эти изменения подобны тем, которые имеют место в спектре ПЭ при его окислении (рис. 3, б). Рост поглощения в области 1600–1800 см⁻¹ обусловлен образованием групп C=C и C=O, а в области 900–1200 см⁻¹ – групп C—O различного типа [7]. В спектре ПВА, подвергнутого окислению в тех же условиях,