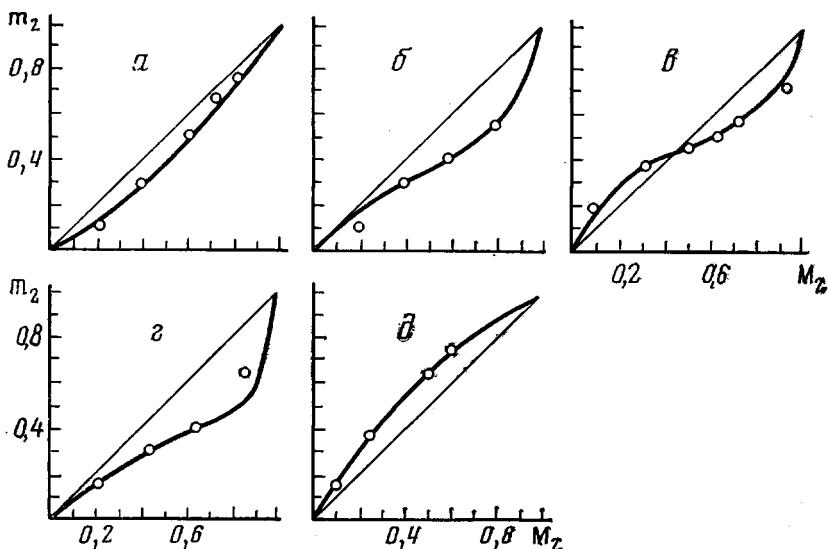


**ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ
ДИМЕТИЛВИНИЛЭТИНИЛМЕТИЛТРЕТ-
БУТИЛПЕРЕКИСИ В РЕАКЦИЯХ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

**C. A. Воронов, B. A. Пучин, B. C. Токарев,
Ю. А. Ластухин**

В последние годы создан новый мономер — диметилвинилэтинилметилтред.бутылперекись (ВЭП) [1] и на его основе синтезированы перекисно-функциональные сополимеры (ПФС), которые способны к реакциям привитой сополимеризации и структурирования [2]. Однако активность ВЭП в реакциях сополимеризации изучена недостаточно [3]. Целью настоящей работы является определение факторов активности Q и полярности e для ВЭП.

ВЭП ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$) синтезировали по известной методике; его константы совпадали с литературными [1]. Стирол (Ст), акрилонитрил (АН), акриловая (АК) и метакриловая (МАК) кислоты, диметилвинилэтинилкарбинол



Диаграммы состава (мол. доли) сополимеров ВЭП (M_1) со Ст (a), АК (б), МАК (в), АН (г), ДВК (д)

(ДВК) очищали обычными способами. Сополимеризацию ВЭП с винильными мономерами проводили в ацетоне при 60° в присутствии $3,2 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ перекиси бензоила при суммарной концентрации мономеров 4,0 моль·л⁻¹. Глубину полимеризации определяли дилатометрическим методом и проверяли гравиметрически. ПФС подвергали многократной очистке переосаждением и сушили под вакуумом при 40° . Характеристическую вязкость ПФС определяли в вискозиметре типа Бишоффа в ацетоне при 25° . Состав сополимеров рассчитывали по данным элементного анализа. ИК-спектры мономеров снимали на спектрофотометре UR-20 в кюветах с толщиной 0,032 мм, а УФ-спектры на приборе «Perkin-Elmer» в растворе *n*-гексана. Расчет констант сополимеризации проводили с использованием интегрального уравнения по методу пересечения Майо и Льюиса [4].

По корреляционным уравнениям, связывающим параметры Q и e с частотами $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов для УФ-спектров [5], а также с частотой не-плоских деформационных колебаний метиленовой группы ИК-спектров [6] винильных мономеров, рассчитаны значения Q и e для ВЭП и его структурного неперекисного аналога ДВК (табл. 1). Видно, что в сравнении с винилацетиленом [7] для ВЭП и ДВК наблюдается увеличение па-

раметра Q и смещение фактора полярности e в более отрицательную область, что можно объяснить положительным индукционным эффектом метильных групп.

Исследована сополимеризация ВЭП со Ст, АК, МАК, АН и ДВК и построены диаграммы составов образующихся ПФС, приведенные на рисунке. На основании экспериментальных данных рассчитаны константы

Таблица 1

Параметры Q и e для ВЭП и ДВК, рассчитанные по данным УФ- и ИК-спектроскопии

Мономер	$\lambda_{\pi \rightarrow \pi^*}$, нм	δ_{CH_2} , см $^{-1}$	Q	e
ВЭП	214	920	1,73	-0,79
ДВК	215,5	930	2,08	-0,70
Винилацетилен	-	-	0,69	-0,40

сополимеризации ВЭП с исследуемыми мономерами (табл. 2). Видно, что рассчитанные и определенные величины относительных активностей для пары ВЭП — ДВК удовлетворительно совпадают, и их произведения в обоих случаях близки к единице. Кроме того, экспериментально установлено, что бинарная сополимеризация ВЭП с винилацетатом практически не протекает, а образуется гомополимер ВЭП, что согласуется с данными табл. 2.

Таблица 2

Константы сополимеризации ВЭП (M_1) с винильными мономерами (M_2)

M_2	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
Ст	$1,56 \pm 0,15$	$0,64 \pm 0,07$	0,9516
АК	$1,12 \pm 0,15$	$0,105 \pm 0,04$	0,1176
МАК	$0,45 \pm 0,13$	$0,25 \pm 0,07$	0,1125
АН	$1,183 \pm 0,0$	$0,038 \pm 0,0$	0,0461
ДВК	$0,69 \pm 0,21$	$1,58 \pm 0,19$	1,049
ДВК *	0,775	1,28	0,992
Винилацетат *	42,2	0,017	0,720

* Рассчитаны по уравнению Алфрея — Прайса.

Используя известные величины параметров Q_2 и e_2 для исследуемых мономеров [7] и найденные значения r_1 и r_2 (табл. 2) в уравнении Алфрея — Прайса, были определены Q и e для ВЭП, которые составили: $Q = -2,06 \pm 0,6$ и $e = -0,64 \pm 0,25$. Эти результаты удовлетворительно совпадают с рассчитанными по данным спектроскопии (табл. 1).

Львовский политехнический
институт

Поступила в редакцию
14 VI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Юрженко, М. Р. Виленская, Э. И. Хугорской, Ж. органич. химии, 2, 1161, 1966.
2. В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, С. А. Боронов, М. С. Британ, Высокомолек. соед., AII, 300, 1969.
3. Т. И. Юрженко, Л. С. Чуйко, А. А. Киричек, А. Н. Карпенко, Л. П. Мамчур, Высокомолек. соед., A13, 1669, 1971.
4. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
5. Toshio Ito, Takayuki Otsu, Minoru Imoto, J. Polymer Sci., B4, 81, 1966.
6. Ю. Д. Семчиков, А. Н. Егорочкин, А. В. Рябов, Высокомолек. соед., B15, 893, 1973.
7. Д. Хем, Сополимеризация, «Химия», 1971, стр. 605.