

раметры молекулярного взаимодействия, определяющего формирование внутримолекулярной структуры ПХМАЛК, ответственной, как это следует из [6], за реализацию жидкокристаллической структуры ПХМАЛК в блоке.

Сопоставление времен релаксации дипольных процессов показывает, что наиболее существенным фактором, обусловливающим внутримолекулярное структурирование в ПХМАЛК, является внутримолекулярная водородная связь между амидными группами, которая ведет к образованию узлов физической сетки вблизи основного хребта макромолекулы ПХМАЛК в растворе.

Дисперсионное взаимодействие холестериновых групп в ПХМАЛК и дополнительное дипольное взаимодействие за счет групп COO приводят к дальнейшему ограничению внутримолекулярной подвижности боковых полярных групп. Это обусловливает дополнительную структурную организацию холестериновых радикалов, которая проявляется как при исследовании дипольных моментов, так и при изучении внутримолекулярной подвижности в ПХМАЛК.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16 XI 1976

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, Я. С. Фрейдзон, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., *B18*, 628, 1976.
2. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Ю. А. Зубов, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., *A11*, 216, 1968.
3. Н. А. Кузнецов, В. М. Моисеенко, З. А. Роганова, А. Л. Смолянский, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., *A19*, 399, 1977.
4. В. П. Шибаев, Я. С. Фрейдзон, Н. А. Платэ, Докл. АН СССР, *227*, 1412, 1976.
5. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, В. П. Шибаев, В. М. Моисеенко, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., *B18*, 229, 1976.
6. В. П. Шибаев, Я. С. Фрейдзон, И. Н. Агранович, В. Д. Паутов, Е. В. Ануфриева, Н. А. Платэ, Докл. АН СССР, *233*, 401, 1977.

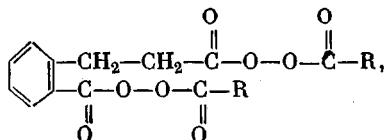
УДК 541.64:547.538.141

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В МАССЕ, ИНИЦИРОВАННАЯ ДИАЦИЛЬНЫМИ ДИПЕРЕКИСЯМИ НА ОСНОВЕ 2-КАРБОКСИГИДРОКОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ

Вылина Г. С., Матвеенцева М. С., Ольденкоп Ю. А.

Перспективность использования диперекисных соединений для получения полимеров с концевыми перекисными группами и блок-сополимеров на их основе [1–4] обуславливает детальное изучение инициаторов такого рода.

Настоящая работа посвящена исследованию инициирующей активности ряда диацильных диперекисных соединений на основе 2-карбоксигидрокоричной кислоты



где R=CH₃(I), C₆H₅(II), n-ClC₆H₄(III), m-ClC₆H₄(IV) и n-CH₃OC₆H₄(V).

Синтез и свойства изученных диперекисей I—V описаны нами ранее [5]. Чистота диперекисей не ниже 99,5% (иодометрия). Стирол, бензол, изопропиловый спирт и щадящий натрий очищали, как описано в [6].

Кинетику полимеризации стирола изучали дилатометрическим методом при 60, 70 и 80° до 15%-ного превращения в атмосфере азота, очищенного от кислорода. Полимеризацию до более глубоких степеней превращения проводили в запаянных ампулах. \bar{M}_v трижды переосажденных полимеров определяли вискосимметрически. Содержание концевых перекисных групп в полимерах z определяли методом амперометрического микротитрования с двумя индикаторными платиновыми электродами [6]. Обработку экспериментальных данных проводили аналогично [6].

Таблица 1
Полимеризация стирола, инициированная диперекисями I—V (Глубина полимеризации 15%, концентрация диперекисей 0,02 моль акт. O_2/λ)

Диперекись	$v_{II} \cdot 10^4$ (моль/л.сек $^{-1}$) при $T, ^\circ C$			E_{II} , ккал/моль	$k_{II} \cdot 10^6$ (сек $^{-1}$) при $T, ^\circ C$			E_{II} , ккал/моль	f при 70°	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$ при $T, ^\circ C$			z при $T, ^\circ C$		
	60	70	80		60	70	80			60	70	80	60	70	80
	I	0,75	1,88	4,93	22,0	5,23	19,1	79,5	31,8	0,49	99	71	51	0,96	0,81
II	0,60	1,46	3,83	21,7	3,35	11,5	47,9	31,1	0,44	109	78	56	0,88	0,78	0,7
III	0,57	1,37	3,47	21,1	2,92	10,1	39,4	30,5	0,41	90	67	55	0,89	0,82	0,7
IV	0,53	1,27	3,14	20,8	2,61	8,71	32,2	29,4	0,37	103	73	56	0,93	0,82	0,7
V	0,74	1,86	4,70	21,6	5,09	18,7	72,2	31,0	0,47	99	71	52	0,86	0,81	0,6

Результаты исследования кинетики полимеризации стирола в присутствии диперекисей I—V и определения концевых перекисных групп полученных полимеров представлены в табл. 1 и 2.

Из табл. 1 видно, что изученные диперекиси обладают инициирующей активностью, сравнимой с инициирующей активностью диацильных моноперекисей [7, 8]. Сопоставление найденных констант инициирования k_{II}

Таблица 2
Содержание концевых перекисных групп в полимерах при различной глубине полимеризации
(Диперекись I, 0,02 моль акт. O_2/λ , 80°)

Глубина полимеризации, %	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	z	Глубина полимеризации, %	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	z
10	50	0,82	72	97	0,31
16	52	0,72	90	128	0,18
35	63	0,48			

показывает, что природа радикала R в молекуле диперекиси оказывает существенное влияние на инициирующую активность. Замена R=CH₃ на R=C₆H₅ вызывает значительное уменьшение инициирующей активности. Введение заместителя в бензольное кольцо радикала R влияет на инициирующую активность в зависимости от природы заместителя и от его положения в кольце относительно перекисной связи. Так, константы инициирования полимеризации стирола *мета*- и *пара*-замещенными диперекисями III—V хорошо укладываются в σ - ρ -график Гамметта; величина ρ равна -0,27. Полученные результаты показывают, что общие закономерности влияния заместителей на инициирующую активность диперекисей аналогичны наблюдаемым в случае диацильных моноперекисей [7, 8].

Инициирование реакции полимеризации связано со скоростью распада инициатора $k_{\text{расп}}$ через эффективность инициирования f : $k_{\text{и}}=fk_{\text{расп}}$. Используя ранее найденные $k_{\text{расп}}$ диперекисей в стироле [9], были рассчитаны их f . Значения f при 70° приведены в табл. 1 и равны 0,4–0,5; рассчитанные для температур 60 и 80° – лежат в тех же пределах.

Энергии активации реакций полимеризации $E_{\text{п}}$ и инициирования $E_{\text{и}}$ и M , полимеров, полученных с диперекисями, находятся, как видно из табл. 1, в тех же пределах, что и для диацильных моноперекисей при данной глубине полимеризации [7, 8, 10]. Энергия активации инициирования практически совпадает с энергией активации гомолитического разрыва связи $-\text{O}-\text{O}-$ диацильных моноперекисей.

Методами ИК-спектроскопии и иодометрического микротитрования доказано образование полимеров с концевыми перекисными группами при полимеризации стирола, инициированной диперекисями. Количественный анализ показал, что в среднем на одну макромолекулу полимера приходится одна концевая перекисная группа при глубине полимеризации 15% (табл. 1). При повышении температуры полимеризации содержание концевых перекисных групп в полимере незначительно уменьшается. С увеличением глубины полимеризации до 90% происходит уменьшение содержания концевых перекисных групп до 0,2 с одновременным увеличением \bar{M} полимеров более чем в 2 раза (табл. 2). Это свидетельствует об участии концевых перекисных групп в реакции инициирования на более поздних стадиях полимеризации.

Полученные результаты по исследованию полимеризации стирола в присутствии диперекисей подтверждают предложенный ранее [9] ступенчатый характер распада изученных диперекисей с образованием свободного радикала с перекисной группировкой, который приводит к полимерам с концевыми перекисными группами.

Научно-исследовательский
институт прикладных физических
проблем Белорусского государственного
университета им. В. И. Ленина

Институт физико-органической
химии АН БССР

Поступила в редакцию
14 XII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, Л. К. Яралов, Успехи химии, 34, 454, 1965.
2. В. В. Зайцева, А. И. Юрченко, В. Д. Енальев, Ж. органич. химии, 4, 1402, 1968.
3. С. С. Иванчев, Т. А. Толпыгина, А. И. Присяжнюк, В. И. Галибей, Высокомолек. соед., B12, 466, 1970.
4. Т. А. Толпыгина, В. И. Галибей, С. С. Иванчев, Высокомолек. соед., A14, 1027, 1972.
5. М. С. Матвеенцева, Г. С. Былина, Ю. А. Ольдекоп, Изв. АН БССР, серия хим. наук, 1973, № 3, 99.
6. Г. С. Былина, М. С. Матвеенцева, Ю. А. Ольдекоп, Высокомолек. соед., B14, 284, 1972.
7. W. Cooper, J. Chem. Soc., 1951, 3106.
8. Ю. А. Ольдекоп, Г. С. Былина, Высокомолек. соед., 6, 1617, 1964.
9. Г. С. Былина, М. С. Матвеенцева, Ю. А. Ольдекоп, Ж. органич. химии, 11, 2237, 1975.
10. И. П. Зяльков, Ю. А. Ольдекоп, Г. С. Былина, Л. К. Бурыкина, М. М. Зубарева, Ж. прикл. спектроскопии, 5, 97, 1966.