

В результате при двукратной ориентации различие в концентрации  $\alpha$ -модификации и *транс*-изомеров становится весьма малым. При дальнейшей вытяжке различия в концентрации этих величин на поверхности и в объеме увеличиваются. Таким образом, из представленных на рис. 1–3 данных видно, что различие в содержании структурных элементов в объеме и поверхностном слое зависит от степени ориентационной вытяжки сложным образом.

На рис. 4 показано, как меняется значение молекулярной ориентации для объема и поверхностного слоя при вытяжке. Для кристаллических областей молекулярная ориентация быстро нарастает и уже при  $\lambda=2-3$  достигает своего предельного значения  $\cos^2\theta=1$ . В аморфных участках ПКА увеличение параметра молекулярной ориентации при возрастании степени вытяжки происходит менее интенсивно, чем в кристаллических областях. Однако этот процесс в поверхностном слое идет значительно быстрее, чем в объеме, и достигает значения 0,86 против 0,66 в объеме. Таким образом, из приведенных данных можно заключить, что молекулярная ориентация в поверхностном слое выше, чем в объеме на всех этапах вытяжки ПКА.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР  
Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию  
25 VI 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. P. A. Flournoy, Spectrochim. acta, 22, 15, 1966.
2. В. И. Сушкин, С. С. Гусев, В. А. Левданский, Е. И. Козлов, П. Н. Зернов, Ж. прикл. спектроскопии, 22, 355, 1975.
3. V. I. Vettegren, A. E. Tshmel, Европ. Polymer J., 12, 853, 1976.
4. Л. Н. Кураева, Н. В. Михайлова, В. И. Золотарев, Высокомолек. соед., Б19, 918, 1977.
5. С. Н. Журков, Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, Докл. АН СССР, 186, 132, 1969.
6. Инфракрасная спектроскопия полимеров, под ред. И. Деханта, «Химия», 1976, стр. 349, 21.
7. N. J. Harrick, F. K. Du Pré, Appl. Optics, 5, 1739, 1966.
8. P. A. Flournoy, W. J. Schaffers, Spectrochim. acta, 22a, 5, 1966.
9. И. И. Новак, В. И. Веттегрен. Высокомолек. соед., 6, 706, 1966.

---

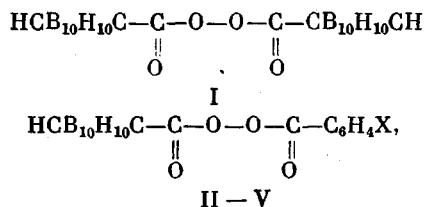
УДК 541.64:547 (538.141+244)

#### ИНИЦИРИУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ПЕРЕКИСНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ *m*-КАРБОРАНА ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

Коноваленко В. В., Шумный Л. В., Никулина Е. Н.,  
Чуркина Л. А., Зверева Т. Д., Ольдекоп Ю. А.,  
Иванчев С. С.

Органические производные карборановых соединений обладают рядом специфических свойств, представляющих интерес как в теоретическом, так и в прикладном аспекте [1]. Недавно было показано, что при использовании перекисных производных *m*-карборана в качестве инициаторов полимеризации стирола образуется полимер с повышенной устойчивостью к термо- и светостарению [2]. В литературе отсутствуют какие-либо данные об инициирующем действии карбранодержащих перекисных соединений. В связи с этим нам представлялось целесообразным последовательно изучить термическую устойчивость диацильных перекисных производных *m*-карборана и их инициирующее действие при полимеризации стирола.

Исследовали соединения следующего строения:



где  $\text{X} = \text{H}$  (II),  $n\text{-COOCH}_3$  (III),  $m\text{-Cl}$  (IV),  $n\text{-NO}_2$  (V).

Синтез соединений I и II осуществляли по методике, описанной в работе [3]. Остальные перекисные производные *m*-карборана были получены взаимодействием хлорангидрида *m*-карборанкарбоновой кислоты с соответствующими нафтеновойыми кислотами в среде сухого эфира при температуре от  $-10$  до  $-5^\circ$  в присутствии пиридина. Перекиси выделяли хроматографированием на колонке, заполненной силикагелем Л 100/160; элюент — бензол. Выходы и температуры плавления соединений III—V составляли: 65,0%, 104,5–105,0° (III); 58,5%, 48,5–50,0° (IV); 65,5%, 134,0–135,0° (V).

Термическое разложение перекисей проводили в запаянных стеклянных ампулах при вытеснении воздуха из ампул и из раствора аргоном. Константы скорости термического разложения  $k_{\text{расп}}$  рассчитывали из данных по расходованию перекиси, а содержание перекисей в растворах определяли йодометрическим методом.

При температурах от  $90$  до  $110^\circ$  и концентрации перекисей  $0,02$  моль/л термическое разложение всех исследуемых соединений до глубины 50–60% протекает в соответствии с кинетическими уравнениями реакции первого порядка. Константы скорости разложения, приведенные в таблице, показывают, что в этилбензole диацильные перекисные производные *m*-карборана термически устойчивее перекиси бензоила. Высокая термическая устойчивость этих соединений обусловлена электроноакцепторными свойствами карборанового ядра — квазиароматической электронно-ненасыщенной системы.

Наиболее устойчивым среди исследуемых соединений является симметричная перекись *m*-карбораноила; несимметричные перекиси менее устойчивы. Характер влияния заместителей в бензольном кольце у последних такой же, как у замещенных ароматических перекисей, содержащих вместо

Кинетические параметры термического разложения соединений I–IV, скорости полимеризации и скорости инициирования полимеризации стирола в присутствии этих соединений\*

Параметр	Растворитель	$T^\circ$	Значения параметров для соединений			
			I	II	III	IV
$k_{\text{расп}} \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$	Этилбензол	100	6,2	7,2	8,2	9,1
	Стирол — этилбензол **	85	—	1,8	—	—
	То же	95	—	5,9	—	—
	»	106	—	21,9	—	—
	Стирол	100	9,4	12,1	12,8	13,3
$E_a, \text{ккал/моль}$	Стирол — этилбензол **	85–106	—	$32,0 \pm 1,1$	—	—
	То же	85–106	—	$14,87 \pm 0,01$	—	—
$\lg A$	Полимеризация в массе	100	25,7	45,3	44,4	44,4
	Этилбензол	95	6,6	11,6	—	—
$v_p \cdot 10^5, \text{моль/л·с}$	Полимеризация в массе	100	3,02	9,57	9,19	9,19
	Этилбензол	95	1,86	5,75	—	—

\*  $k_{\text{расп}}$  соединения V в этилбензоле при  $100^\circ$  составляет  $1,55 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , перекиси бензоила —  $1,63 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  [4].

\*\* Концентрация стирола в этилбензоле 3 моль/л.

карборанового ядра бензольное кольцо или алкильный радикал, а именно введение как электронодонорных, так и электроноакцепторных заместителей приводит к понижению термической устойчивости перекисей [5].

При увеличении концентрации перекисей выше 0,1 моль/л зависимость  $\lg c_0/c$  — время, где  $c_0$  и  $c$  — соответственно начальная и текущая концентрация перекиси, становится нелинейной, что свидетельствует об индуцированном разложении перекисей при повышенной концентрации их в растворе.

Дилатометрическим методом была исследована кинетика полимеризации стирола в массе и в растворе, инициированной соединениями I—IV.

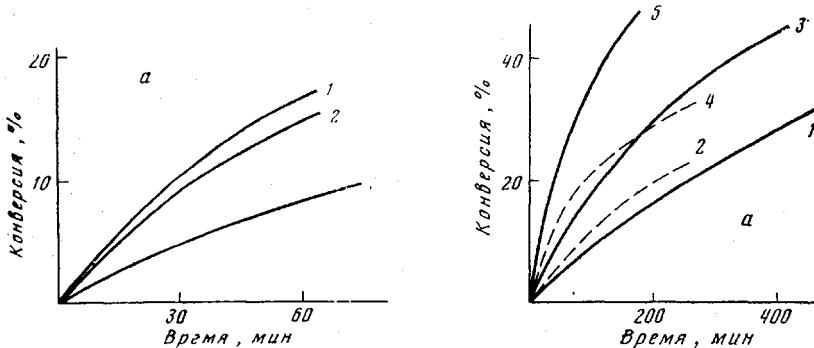


Рис. 1. Полимеризация стирола в массе (а) и в этилбензоле (б), инициированная соединениями I—V:  
а: 1 — соединение II, 2 — III и IV, 3 — I; Т = 100°; б: 1, 3, 5 — соединение II, 2—4 — I; Т = -85 (1), 95 (2, 3) и 106° (4, 5)

В случае полимеризации в растворе растворителем служил этилбензол, концентрация стирола в нем составляла 3 моль/л. Концентрация перекисных инициаторов при полимеризации в массе была 0,02, а при полимеризации в растворе — 0,01 моль/л. На рис. 1 приведены кривые накопления полистирола при инициировании полимеризации соединением I при разных температурах. Из наклона кривых на начальном участке были рассчитаны значения скорости полимеризации и скорости инициирования полимеризации (таблица). При расчете скорости инициирования использовали значения  $k_p/k_o^{1/2}$ , равные  $380 \cdot \exp(-65\ 000/RT)$  [6]. В случае необходимости вводили поправку на скорость термоинициированной полимеризации стирола.

Анализ результатов, приведенных в таблице, показывает, что скорость инициирования в присутствии соединений II—IV в 3 раза выше, чем в присутствии соединения I, в то время как термическая устойчивость этих перекисей отличается не более чем в 1,2—1,5 раза. Это свидетельствует о влиянии растворителя на термический распад исследуемых перекисей.

Из данных по кинетике полимеризации стирола, пользуясь методом предельных превращений [7], можно рассчитать константу скорости разложения инициатора в присутствии полимеризующегося мономера. Метод предельных превращений предполагает установление линейной зависимости  $\lg \left[ 1 - \frac{\lg(1-x)}{\lg(1-x_\infty)} \right]$  от времени, где  $x$  и  $x_\infty$  — соответственно текущая и предельно достижимая степень превращения мономера в полимер. Скорость термоинициированной полимеризации при этом должна быть мала по сравнению со скоростью полимеризации, инициированной перекисным соединением.

На рис. 2 представлен график зависимости  $\lg \left[ 1 - \frac{\lg(1-x)}{\lg(1-x_\infty)} \right]$  от вре-

мени при полимеризации стирола в растворе, инициированной соединением II, из которого видно, что в условиях данного эксперимента достигается хорошая линейность рассматриваемой зависимости. В таблице приведены константы скорости распада соединения II в этилбензоле в присутствии стирола. Эти данные наглядно показывают, что стирол ускоряющее действует на распад карборансодержащей перекиси.

Для корректной оценки эффективности инициирования полимеризации были определены константы скорости разложения соединений I—IV непосредственно в стироле; эти данные приведены в таблице. Эффективность инициирования рассчитывали сопоставлением скорости инициирования со

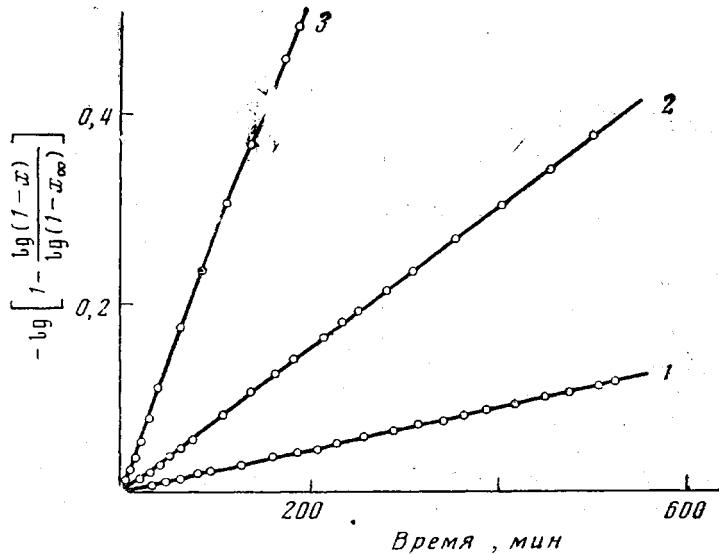


Рис. 2. Зависимость  $\lg \left[ 1 - \frac{\lg(1-x)}{\lg(1-x_{\infty})} \right]$  от времени при полимеризации стирола в этилбензоле, инициированной соединением II: 1 — 85, 2 — 95, 3 — 106°

скоростью разложения перекисей. При полимеризации в масле эффективность инициирования для соединений I—IV соответственно составляет 0,08; 0,20; 0,18 и 0,17. При полимеризации стирола в растворе эффективность инициирования гораздо выше; для соединения II в интервале температур 80—110° она составляет 0,4—0,5. Видимо, при полимеризации в масле вследствие высокой вязкости среды уменьшается вероятность выхода радикалов в объем при разложении карборансодержащих перекисей. Это вполне допустимо при громоздкости образующихся радикалов.

В заключение можно констатировать, что интервал температур, при которых целесообразно использовать диацильные перекисные инициаторы на основе *m*-карборана с учетом скорости термического разложения этих соединений, их эффективности инициирования, а также длительности существующих технологических процессов производства полистирола [8], составляет 80—110°.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»  
Институт физико-органической химии  
АН БССР

Поступила в редакцию  
25 VI 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Граймс, Карбораны, «Мир», 1974, стр. 265.
2. Ю. А. Ольдекоп, С. Ф. Наумова, Л. А. Чуркина, Т. Д. Зверева, И. А. Шингель, Л. И. Прачковская, Авт. свид. 681068, 1977; Бюлл. изобретений, 1979, № 31.

3. Ю. А. Ольдекоп, Л. А. Чуркина, Т. Д. Зверева, И. А. Шингель, Ж. общ. химии, 48, 574, 1978.
  4. H. C. Bailey, G. W. Godin, Trans. Faraday Soc., 52, 68, 1956.
  5. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. «Наука», 1971, стр. 10; W. Cooper, J. Chem. Soc., 1951, 3106; W. G. Bentruide, J. G. Martin, J. Amer. Chem. Soc., 84, 1561, 1962.
  6. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 114.
  7. В. П. Карташев, В. А. Драч, Е. М. Баранцевич, Е. Л. Абраменко, Высокомолек. соед., A19, 1226, 1977.
  8. А. Ф. Николаев, Технология пластических масс, «Химия», 1977, стр. 39.
- 

УДК 541.64:536.7

## ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ СМЕШЕНИЯ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ С ЭПОКСИДНОЙ СМОЛОЙ

*Тагер А. А., Бессонов Ю. С., Руденко И. В.*

Хорошо известно, что полимеры, очень близкие по своему химическому строению, не совмещаются друг с другом, в то время как наблюдается хорошая совместимость полимеров, сильно отличающихся по строению макромолекул [1, 2], например нитрат целлюлозы и поливинилацетата. Однако это не означает, что термодинамическая совместимость полимеров не зависит от их химического строения. Она несомненно от этого зависит, но зависит сложным образом и обусловлена не только межмолекулярным взаимодействием, которое проявляется в теплотах или энталпиях смешения, но и энтропией смешения, которой в течение многих лет пренебрегали [3, 4].

В работах [5—7] была отчетливо показана роль изменения энтропии при смешении полимеров. Экспериментальное определение этого параметра стало возможным благодаря тому, что был предложен метод определения свободной энергии смешения полимеров [8—11] и для ряда систем были определены значения  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta S$  [6, 7]. Результаты этих исследований показали, что для двух изученных совместных полимерных систем (нитрат целлюлозы (НЦ) — поливинилацетат и НЦ — полиметилметакрилат) наблюдаются отрицательные значения энтропии и энталпии смешения ( $\Delta S < 0$  и  $\Delta H < 0$ ). При этом  $|\Delta H| > |T\Delta S|$  и, следовательно,  $\Delta G < 0$ . Эти данные были истолкованы в том смысле, что данные совместимые полимеры образуют общие упорядоченные и прочные надмолекулярные структуры.

Представляло интерес выяснить поведение и других совместимых полимерных композиций. С этой целью были взяты три системы, одним из компонентов которых были ароматические полимеры, а другим — эпоксидная смола (ЭСФ). Свободная энергия смешения для этих систем была определена ранее, и все системы являются совместимыми [12].

Объекты исследования были те же, что и в работе [12], их характеристики приведены в табл. 1. Все полимеры содержат в составе макромолекул остаток бисфенола с фталидной группировкой, эта же группировка входит в состав молекул эпоксидной смолы ЭСФ.

Для термохимических измерений образцы индивидуальных компонентов и смесей готовили в виде пленок толщиной порядка 5 мкм из 1%-ных растворов в тетрахлорэтане. Полученные пленки сушили при температуре 60° и остаточном давлении  $10^{-2}$  tor до постоянного веса. Все пленки систем эпоксидная смола — полигетероарилен были прозрачными.

Экспериментально измеряли теплоты растворения смолы  $\Delta H_1$ , полигетероарилена  $\Delta H_2$  и их смесей  $\Delta H_{12}$  разного состава в хлороформе, который, так же как и тетрахлорэтан, предварительно очищали по соответствующим методикам. Измере-