

чить, что понижение температуры стеклования $\Delta T_c'$ при увеличении содержания НМВ в образце от φ_1 до $\varphi_1 + \Delta\varphi_1$ есть

$$\Delta T_c' \approx B \cdot \Delta\varphi_1 \cdot \exp(-\beta\varphi_1)$$

Здесь B — константа. Полученное соотношение справедливо для изученных систем, в которых φ_1 изменялась от 0,2 до ~0,8.

Таким образом, измерения ЯМР позволяют не только оценить подвижность малых молекул при переходе неполярных полимерных систем ПС — НМВ из стеклообразного в высокоэластическое состояние, но и сформулировать условие этого перехода.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
20.II.1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Штаркман, Пластификация поливинилхлорида, «Химия», 1975, стр. 130.
2. K. Goffloo, R. Kosfeld, *Angev. Makromolec. Chem.*, 37, 105, 1974.
3. D. E. O'Reilly, E. M. Peterson, *J. Chem. Phys.*, 31, 1164, 1959.
4. Т. А. Серебренникова, А. И. Маклаков, Высокомолек. соед., B21, 265, 1979.
5. А. И. Маклаков, А. А. Маклаков, А. Н. Темников, Б. Ф. Теплов, Высокомолек. соед., A20, 1325, 1978.
6. А. Абрагам, Ядерный магнетизм, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 393.
7. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 406.

УДК 541(64+459)

ИЗУЧЕНИЕ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ ДИПЕРОКСИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТРОЙНЫЕ СВЯЗИ

Похмурская М. В., Виленская М. Р., Петровская Г. А.

Дипероксидные соединения являются перспективными для инициирования радикально-цепных процессов в реакциях синтеза, а также структурирования и модификации полимеров [1—3].

В качестве инициаторов полимеризации ранее нами изучены алкиларильные дипероксиды [4], алкилдигидропероксиды [5], а также гидропероксипероксиды [6]. Однако ненасыщенные дипероксиды, содержащие тройные связи, изучены недостаточно. Цель настоящей работы — изучение инициирующей активности дипероксидов, содержащих в молекуле одну и более связей $-\text{C}\equiv\text{C}-$; *n*-бис-(диметилэтинилметилпероксиизопропил)фенилен (I), *n*-бис-(диметилфенилэтинилметилпероксиизопропил)фенилен (II), *n*-бис-(кумилпероксиизопропил)ацетилен (III), *n*-бис-(диметилфенилэтинилметилпероксиизопропил)ацетилен (IV) в сравнении с *n*-трет-бутилпероксиизопропилфенилизопропилпероксиизопропилбензолом (V).

Синтез исследуемых соединений проведен методом алкилирования ацетиленовых моно- или дигидропероксидов соответствующими третичными диолами или третичными спиртами [7]. Содержание активного кислорода, определенного иодометрически, составляло 8,9; 6,7; 7,8; 7,0% для пероксидов I—IV соответственно и совпадало с расчетным.

Инициирующую активность изучали дилатометрически при блочной полимеризации свежеперегнанного стирола в атмосфере аргона при температуре 80, 90, 100° и различных концентрациях дипероксидов. ММ полимеров определяли вискозиметрически в растворе в бензole при 25°.

Результаты экспериментов показали, что в начальной стадии полимеризации кривые накопления ПС во времени имеют прямолинейный характер (рис. 1). Исходя из этого и используя основные уравнения для ра-

Средние значения скоростей полимеризации v_p , констант скоростей полимеризации k_p и инициирования k_i при различных температурах и концентрациях пероксидов

Обозначение инициатора	Формула	T°	$v_p \cdot 10^6$, моль/л·с				$k_p \cdot 10^4$, моль $^{-0,5}$ ·л 0,5 /с	$k_i \cdot 10^4$, моль $^{-0,5}$ ·л 0,5 /с		
			концентрация пероксида [J], моль/л							
			0,0056	0,0141	0,0282	0,0565				
I	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & \\ \text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{O}: & \text{O}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{O}: \\ & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & & & \\ & & \text{C}\equiv\text{C}-\text{H} & \end{array}$	80 90 100	0,93	1,30	1,95	2,76	0,14	0,08		
			2,16	3,17	4,96	7,08	0,32	0,29		
			5,02	7,49	11,41	16,45	0,75	0,98		
II	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{O}: & \text{O}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{O}: \\ & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & & & \\ & & \text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4 & \end{array}$	80 90 100	0,83	1,22	1,74	2,46	0,12	0,06		
			1,88	3,04	4,31	6,53	0,29	0,24		
			3,96	5,91	9,70	13,68	0,65	0,66		
III	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & & & \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{O}: & \text{O}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{O}: & \text{O}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4 & \\ & & & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & & & & \end{array}$	80 90 100	0,69	1,07	1,59	2,04	0,10	0,05		
			1,58	2,56	3,70	5,18	0,24	0,17		
			2,77	4,31	5,94	8,78	0,47	0,30		
IV	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & & & \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{O}: & \text{O}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{O}: & \text{O}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4 & \\ & & & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & & & & \end{array}$	100	1,16	1,72	2,40	3,46	0,18	0,05		
			—	—	—	—	—	—		
			—	—	—	—	—	—		
V	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & & & \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}: & \text{O}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{O}: & \text{O}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4 & \\ & & & \\ \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & & & & \end{array}$	100	11,40	17,82	26,39	—	1,84	5,23		

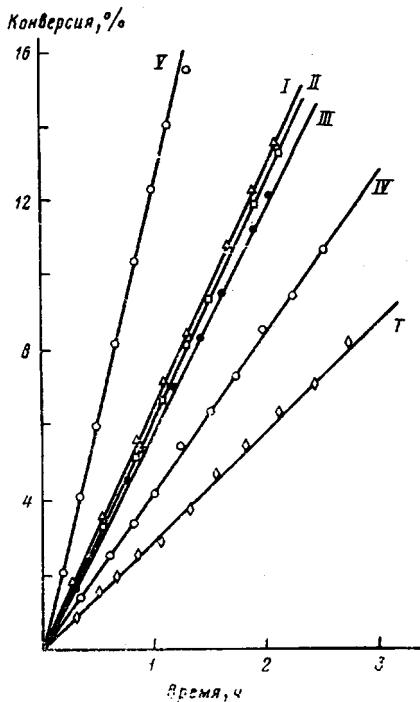


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации стирола в присутствии дипероксидов I–V при концентрации 0,0141 моль/л и температуре 100°; T – термополимеризация стирола

Рис. 2. Зависимость константы скорости полимеризации стирола в присутствии инициаторов I–III от обратной температуры

Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости ПС от концентрации инициаторов при температурах 100 – (I–IV) и 90° – (I'–III')

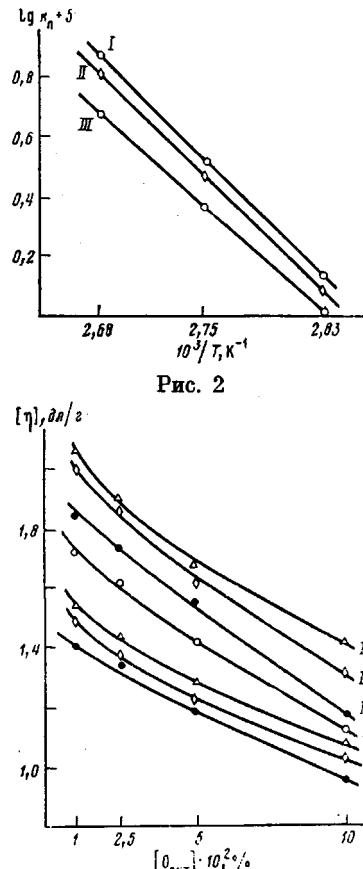


Рис. 2

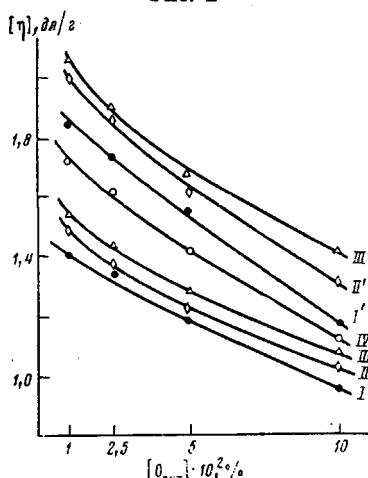


Рис. 3

дикальной полимеризации [8], были рассчитаны кинетические параметры реакций полимеризации и инициирования, значения которых приведены в таблице. Между скоростью полимеризации и концентрацией инициаторов соблюдается корнеквадратичная зависимость, что свидетельствует о монорадикальном характере инициирования. Из приведенных данных видно, что по инициирующей активности исследуемые соединения располагаются в ряд $V > I > II > III > IV$.

Замена у насыщенного дипероксида V метильного и фенильного радикала на этинильные (I) понижает инициирующую активность более чем в 2 раза (при 100°). Замена водорода в этинильных радикалах соединения I на электроотрицательные фенильные радикалы понижает инициирующую активность дипероксида II. Более заметное уменьшение инициирующей активности наблюдается при замене *n*-фениленового радикала, находящегося в центре молекулы между двумя пероксидными группами (II) на этиниленовый (IV). Скорость полимеризации стирола в присутствии дипероксида IV, содержащего три тройные связи и концевые фенильные радикалы в ~4,5 раза меньше, чем скорость полимеризации в присутствии дипероксида I (таблица). Уменьшение скорости по-

лимеризации в ряду I–IV обусловлено, по-видимому, как понижением электронной плотности связи $-O : O-$ и ее стабилизацией из-за оттяжки электронов электроноакцепторными группировками ($HC \equiv C-$,  $-C \equiv C-$, $-C \equiv C-$), так и различием в активности образующихся радикалов.

Из зависимости скорости полимеризации от температуры в аррениусских координатах (рис. 2) определены эффективные энергии активации процесса полимеризации E_a , которые для дипероксидов I–III лежат в пределах 85,4–93,7 кДж/моль и находятся в соответствии с их инициирующей активностью.

Значения средних ММ дважды переосажденного из бензольного раствора метанолом ПС лежат в пределах 100–900 тыс. и находятся в обратной зависимости от концентрации инициаторов и температуры, что видно из изменения характеристической вязкости (рис. 3).

В полученном ПС ИК-спектроскопически найдены тройные ($\nu_{C \equiv C} = 2216 \text{ см}^{-1}$) и пероксидные ($\nu_{O-O} = 853 \text{ см}^{-1}$) связи.

На основании вышеизложенного можно заключить, что процесс полимеризации в присутствии исследуемых дипероксидов в начальной стадии подчиняется таким же закономерностям радикальной полимеризации, как в присутствии монопероксидов различных типов [9, 10]. Это подтверждает предположение о том, что первичное инициирование реакции осуществляется радикалами, образующимися при расщеплении молекулы дипероксида по одной связи $-O : O-$ с вхождением второй в структуру макромолекул. С увеличением количества тройных связей в молекуле дипероксида инициирующая активность уменьшается, что связано со стабилизацией пероксидной связи из-за усиления индуктивного влияния электроноакцепторных групп.

Таким образом, исследуемые дипероксиды могут применяться как инициаторы высокотемпературных радикальных процессов, а полученные в их присутствии полимеры, содержащие пероксидные группы,— для синтеза блок-сополимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Антоновский, Органические перекисные инициаторы, «Химия», 1972.
2. А. И. Присяжнюк, С. С. Иванчев, Высокомолек. соед., А12, 450, 1970.
3. Г. С. Былина, М. С. Матвеенцева, Ю. А. Ольдекоп, Высокомолек. соед., Б14, 284, 1972.
4. М. В. Похмурская, М. А. Дикий, М. С. Вайда, Вестник Львовск. политехн. ин-та, Доклады и научные сообщения, «Вища школа», 1977, № 8, стр. 163.
5. М. В. Похмурская, Н. И. Клим, Вестник Львовск. политехн. ин-та, Химия и технология органич. веществ, «Вища школа», 1979, № 131, стр. 12.
6. М. В. Похмурская, В. А. Пучин, М. А. Дикий, Высокомолек. соед., Б19, 837, 1977.
7. М. Р. Виленская, Г. А. Петровская, М. В. Похмурская, Л. П. Мамчур, В. А. Пучин, Ж. органич. химии, 15, 258, 1979.
8. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 13.
9. В. А. Пучин, М. В. Похмурская, Т. И. Юрженко, Высокомолек. соед., Б9, 828, 1967.
10. М. В. Похмурская, В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, В сб. Синтез и физикохимия полимеров, вып. 10, «Наукова думка», 1972, стр. 32.

Львовский политехнический
институт

Поступила в редакцию
21.II.1980

УДК 541.64:617-089.28-082

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ЭНДОПРОТЕЗИРОВАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИМИ ПОЛИМЕРАМИ Даурова Т. Т., Дегтярева С. М.

К синтетическим полимерным материалам, используемым в целях эндопротезирования, предъявляются жесткие требования, обусловленные необходимостью тесного контакта полимерных материалов с клетками живого организма в процессе имплантации. Проблема взаимодействия по-