Для обнаруженного кристаллосольвата ПОД·nH_2SO_4 характерна сферолитная морфология, плохо разрешаемая в оптическом микроскопе и отчетливо констатируемая с помощью электронного микроскопа. На рисунке приведен электронно-микроскопический снимок сферолитов, препарированных аналогично ранее изученным кристаллосольватам ароматических полиамидов [10].

Суммируя изложенное, следует заключить, что в концентрированных сернокислотных растворах ПОД при обычных температурах образуется типичный кристаллосольват, дающий богатую и отличающуюся от самого полимера дифракционную картину, плавящийся при сравнительно невысоких температурах и имеющий сферолитную морфологию.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Толкачев Ю. А., Фиалковский О. П., Краснов Е. П.* Кристаллосольваты поли-*м*-фениленизофталамида с амидными растворителями.– Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 8, с. 563.
2. *Прозорова Г. Е., Диброва А. К., Калашник А. Т., Милькова Л. П., Щетинин А. М., Иовлева М. М., Папков С. П.* О растворимости полисульфонамида.– Химич. волокна, 1976, № 5, с. 38.
3. *Папков С. П., Иовлева М. М., Бандурян С. И., Иванова Н. А., Андреева И. Н., Калмыкова В. Д., Волохина А. В.* Структурообразование в системе поли-*п*-бензамид – серная кислота.– Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 658.
4. *Платонов В. А.* Исследование жидкокристаллического состояния концентрированных растворов поли-*п*-бензамида и поли-*п*-фенилентерефталамида: Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Мытищи: ВНИИВПроект, 1978.
5. *Иовлева М. М., Бандурян С. И., Иванова Н. А., Платонов В. А., Милькова Л. П., Ханин З. С., Волохина А. В., Папков С. П.* О сферолитах поли-*п*-фенилентерефталамида.– Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 5, с. 351.
6. *Takahashi T., Iwamoto H., Inoue K., Tsujimoto I.* Quiescent and Strain-Induced Crystallization of Poly-(*p*-Phenylene Terephthalamide) from Sulfuric acid Solution.— J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed. 1979, v. 17, p. 115.
7. *Takahashi T., Suzuki S., Tsujimoto I.* Crystallized during the polymerisation.— Kobunshi Ronbunshu, 1977, v. 34, p. 29.
8. *Ефимова С. Г., Окромчедлидзе Н. П., Волохина А. В., Иовлева М. М., Папков С. П.* Свойства концентрированных растворов полиарилен – 1,3,4-оксадиазолов. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 1, с. 67.
9. *Baird D. G., Silver F. M.* Concentrated solutions of poly-(*p*-phenylene-1,3,4-oxadiazole in sulfuric acid.— J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 23, № 3, p. 941.
10. *Бандурян С. И., Иовлева М. М., Иванова Н. А., Ханин З. С., Волохина А. В., Папков С. П.* Структурообразование при фазовых превращениях в растворах поли-*п*-фенилентерефталамида.– Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2300.

Научно-производственное объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию 14.IV.1980

УДК 541.(64+14+127):547.458.82

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОТОЛИЗА ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА В ТРИАЦЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЕ

Гусева Л. Н., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я.

Несмотря на то что перекись бензоила (**ПБ**) часто используют для инициирования свободных радикалов в полимерах, работ посвященных изучению кинетических закономерностей и механизма фоторазложения ПБ в полимерах практически нет. Ранее нами [1, 2] было показано, что в ходе фотолиза ПБ в полимерах получается фенилбензоат, образование которого связывалось с цепным разложением ПБ, индуцированным бензоатными радикалами. В последующем [3, 4] при изучении кинетики термического разложения ПБ в триацетилцеллюлозе (**ТАЦ**) в вакууме и на воздухе высказано предположение о том, что цепное разложение ПБ индуцируется не бензоатными, а циклогексадиенильными радикалами.

С целью выяснения механизма фоторазложения ПБ в ТАЦ в настоящей работе изучены кинетические закономерности ее расходования на воздухе и в вакууме.

В работе использовали пленочные образцы ТАЦ толщиной 15–25 мкм. Пленку приготовляли поливом совместного раствора ПБ и ТАЦ в метиленхлориде на стеклянную полированную поверхность. Затем ее отслаивали и сушили в вакуумном шкафу. Использовали ТАЦ с M_v=330 000 со степенью ацетилирования 62,5%. Полимер очищали метанолом от ароматических примесей, контролируя УФ-поглощение в области 250–270 нм. ПБ очищали двухкратной перекристаллизацией из этанола. Образец, помещенный в кварцевую кювету, облучали в термостате фильтрованным светом лампы ДРШ-500. На рис. 1 приведены УФ-спектры использованных светофильтров и типичный спектр поглощения пленки с добавкой ПБ. Интенсивность света, падающего на образец *I* и в области $\bar{\nu}$ 31 900–28 000 см$^{-1}$, определяли ферриоксалатной актинометрией, выделяя нужную область спектра с помощью фильтров. Облученный образец взвешивали и по методике, описанной в работе [3], определяли концентрацию ПБ. Интенсивность света изменяли с помощью металлических сеток с различным пропусканием. Для всех изученных концентраций ПБ наблюдали полную идентичность результатов при фотолизе образцов в кварцевой кювете, вакуумированной до 1,33 Па и наполненной углекислым газом. Это свидетельствует об отсутствии дополнительных нагреваний образца при поглощении УФ-света.

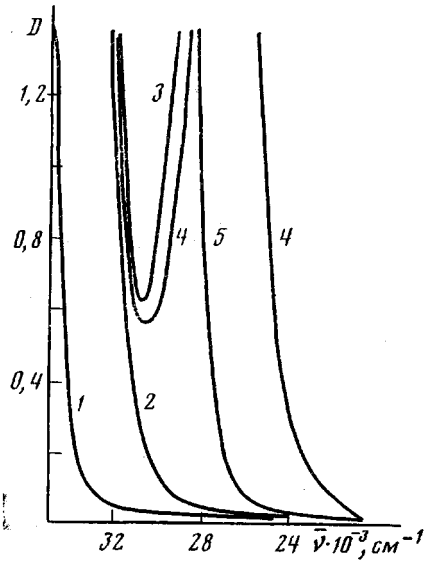


Рис. 1. УФ-спектры поглощения: *1* – пленка ТАЦ с 0,69 моль/кг ПБ, толщина 22 мкм, *2* – стекло БС-5, *3* – комбинация стекол БС-5+УФС-1, *4* – комбинация из стекла БС-5 и водного раствора K_2CrO_4 (4,09·10^{-4} моль/м^3, *l*=1 см), *5* – стекло БС-10

На рис. 2 приведены линейные анаморфозы кинетических кривых расходования ПБ при фотолизе ее в ТАЦ светом с $\bar{\nu}$<32 200 см$^{-1}$ (стекло БС-5, кривая *2*, рис. 1) на воздухе и в вакууме для разных исходных концентраций и температур. Видно, что до глубоких степеней превращения каждая кинетическая кривая описывается уравнением первого порядка. Однако эффективная константа скорости меняется с изменением начальной концентрации ПБ. На рис. 3 приведена зависимость эффективных констант скорости расходования ПБ ($k_э$) в вакууме и на воздухе от исходной концентрации ПБ в ТАЦ. Видно, что с увеличением концентрации ПБ эффективные константы скорости расходования линейно растут как в вакууме (прямая *1*), так и на воздухе (прямые *2*, *3*). Таким образом, как в вакууме, так и на воздухе происходит индуцированное разложение ПБ наряду с мономолекулярным, причем видно, что кислород оказывает «ингибирующее» действие. Следовательно, в случае фотолиза, как и при термическом разложении ПБ в ТАЦ, можно записать: в вакууме $k_э=k_0+k_ц$ [ПБ]$_0$, в присутствии кислорода $k_э^{O_2}=k_0+k_ц^{O_2}$ [ПБ]$_0$, где k_0 и $k_ц$, $k_ц^{O_2}$ соответственно константы скорости мономолекулярного и цепного распада. На рис. 3 прямые *1*, *2* и *3*, *4* получены с источниками УФ-света, отличающимися по *I* и спектральному составу в области $\bar{\nu}$<32 200 см$^{-1}$.

При исследовании механизма фотохимических реакций необходимо выяснить влияние интенсивности света на скорость превращения. На рис. 4 приведены линейные анаморфозы кинетических кривых расходования ПБ на воздухе (*а*) и в вакууме (*б*), полученные для разной интенсивности падающего света. На воздухе наблюдается линейная зависимость $k_э$ от *I* (рис. 4, *в*, прямая *1*). В то же время в вакууме она более сложная (рис. 4, *в*, кривая *2*). Видно, что при малых величинах *I* (1,8·

$\cdot 10^{21}$ м$^{-2}$ с$^{-1}$) и неизменном спектральном составе света величины $k_э$ разложения ПБ на воздухе и в вакууме аналогичны. В отличие от линейной зависимости в присутствии кислорода, в условиях вакуума возрастание эффективной константы $k_э$ идет примерно пропорционально $I^{3/4}$. Такая необычная зависимость вызвала необходимость исследовать влияние на процесс спектрального состава света.

Рассмотренные данные, приведенные на рис. 2—4, были получены с использованием фильтра, пропускающего свет с $\tilde{\nu}<32\,200$ см$^{-1}$ (стекло

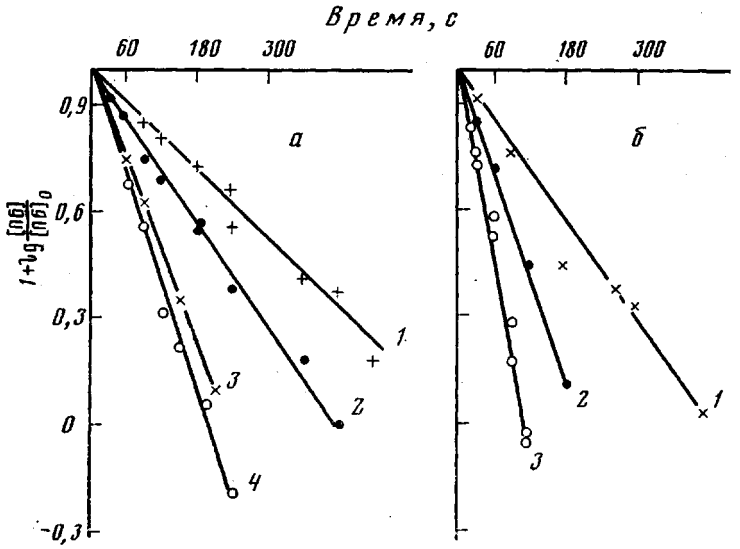


Рис. 2. Линейные анаморфозы кривых расходования ПБ в ТАЦ при освещении образцов через стекло БС-5 на воздухе (*а*) и в вакууме (*б*) при температуре 293 (*1*, *2*), 323 (*3*), 341 К (*4*); $I=2{,}8\cdot 10^{21}$ м$^{-2}$с$^{-1}$; [ПБ], моль/кг: 0,2 (*1*), 0,69 (*2—4*)

БС-5, рис. 1, кривая *2*). В том случае, если в поток такого света ввести дополнительно фильтр, удаляющий преимущественно свет с $\tilde{\nu}<28\,600$ см$^{-1}$ (рис. 1, кривая *3*), то и при малых величинах I также появляется значительное расхождение в значениях $k_э$, получаемых в вакууме и на воздухе. В отсутствие дополнительного светофильтра (только со стеклом БС-5) величина $k_э$ в обоих случаях была $\approx 3{,}33\cdot 10^{-4}$ с$^{-1}$, а с дополнительным фильтром величина $k_э$ стала на воздухе $1{,}17\cdot 10^{-4}$ с$^{-1}$, в вакууме — $1{,}5\cdot 10^{-4}$ с$^{-1}$.

Прямая проверка влияния длинноволнового света проведена с помощью двух источников света, расположенных по разные стороны образца. С одной стороны образец облучали через составной фильтр (рис. 1, кривая *4*, составлен из стекла БС-5 и водного раствора K_2CrO_4), пропускающий преимущественно УФ-свет около 30 500 см$^{-1}$ (*I*). С другой стороны образец освещали только длинноволновой компонентой излучения ртутной лампы I_1 с $\tilde{\nu}<27\,600$ см$^{-1}$ (рис. 1, кривая *5*, стекло БС-10). Свет второго источника не вызывает заметного разложения ПБ (рис. 5, прямая *1*). В то же время добавление его к свету первого источника приводит к возрастанию величины $k_э$ для вакуума от $6{,}5\cdot 10^{-4}$ с$^{-1}$ до $8{,}5\cdot 10^{-4}$ с$^{-1}$ (рис. 5, прямые *3*, *2*) и для воздуха — от $3{,}7\cdot 10^{-4}$ с$^{-1}$ до $4{,}7\cdot 10^{-4}$ с$^{-1}$ (рис. 5, прямые *5*, *4*).

Таким образом, установлено, что неактивный сам по себе длинноволновый свет ускоряет в присутствии более коротковолнового активного УФ-света разложение ПБ в ТАЦ как в вакууме, так и на воздухе. При этом увеличение эффективной константы скорости сочетается с ее слож-

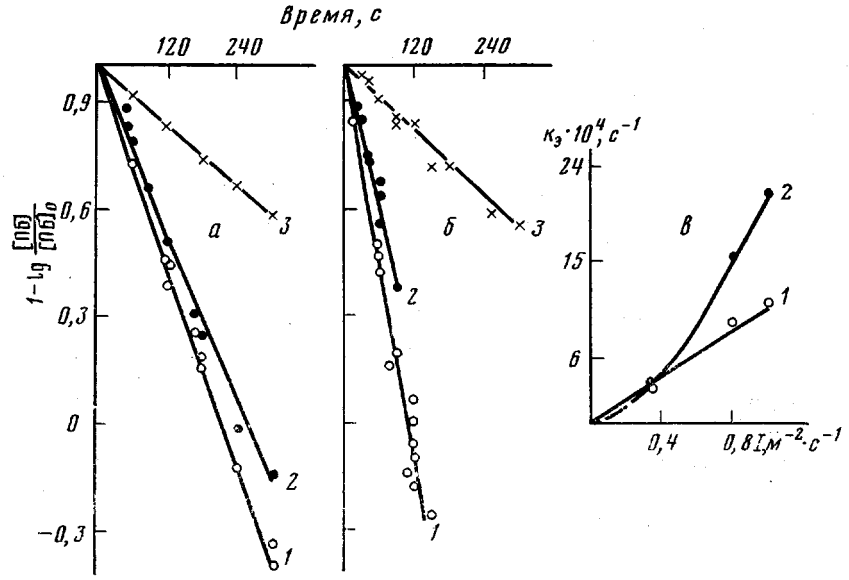


Рис. 4

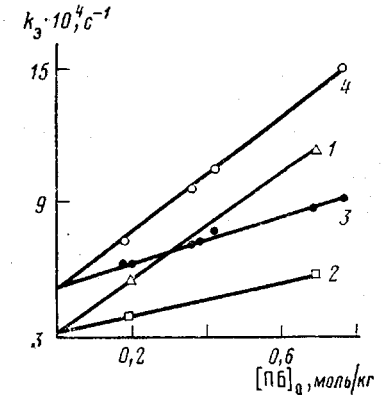


Рис. 3

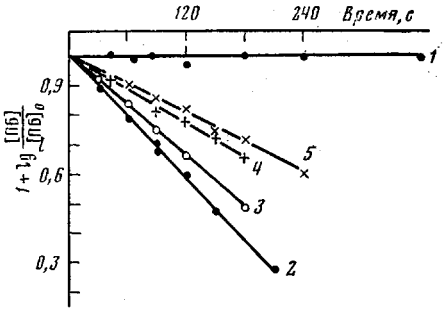


Рис. 5

Рис. 3. Зависимость эффективных констант скорости фотолиза ПБ в ТАЦ от ее исходной концентрации в вакууме (*1*, *4*) и на воздухе (*2*, *3*); *I* $2{,}8 \cdot 10^{21}$ (*1*, *2*), $4{,}6 \cdot 10^{21}$ $м^{-2}с^{-1}$ (*3*, *4*)

Рис. 4. Влияние интенсивности освещения на кинетику расходования 0,69 моль/кг ПБ в ТАЦ (на воздухе (*а*) и в вакууме (*б*)) и на эффективные константы скорости (*в*): *а*, *б*: *1* – $I = 5{,}3 \cdot 10^{21}$ $м^{-2}с^{-1}$, *2* – 0,8 *I*, *3* – 0,35 *I*; *в*: *1* – воздух, *2* – вакуум

Рис. 5. Влияние спектрального состава УФ-света на кинетику расходования ПБ в ТАЦ в вакууме (*1–3*) и на воздухе (*4*, *5*): *1* – лампа с фильтром 5, *3*, *5* – лампа с фильтром 4, *2*, *4* – лампа с фильтром 4 и лампа с фильтром 5

ной зависимостью от величины *I*. Обнаруженные факты свидетельствуют об участии в процессе фотопревращения ПБ промежуточных светочувствительных свободных радикалов.

Определение температурной зависимости величин $k_э$ и $k_э^{O_2}$ дало для обоих случаев эффективную энергию активации ~12,57 кДж/моль.

Оценка квантового выхода, проведенная по данным, полученным на воздухе, в расчете, что ПБ поглощает только свет с $\bar{\nu} \approx 31\,900$ $см^{-1}$, привела к значению 0,1 (293 К).

Для объяснения полученных результатов с учетом свойств промежуточных частиц можно предложить следующую схему реакций для фото-

лиза ПБ в ТАЦ в вакууме:

$$\text{ПБ} \xrightarrow{k_0^I} 2\text{r}^{\bullet} \qquad (0)$$

$$\text{r}^{\bullet} + \text{ФН} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \text{r}\dot{\text{Ф}}\text{Н} \qquad (1,2)$$

$$\text{r}\dot{\text{Ф}}\text{Н} \xrightarrow{k_3^{I,I_1}} \text{rФ} + \text{H}^{\bullet} \qquad (3)$$

$$\text{H}^{\bullet} + \text{ПБ} \xrightarrow{k_4} \text{r}^{\bullet} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \qquad (4)$$

$$\text{r}^{\bullet} + \text{PH} \xrightarrow{k_5} \text{rH} + \text{R}^{\bullet} \qquad (5)$$

$$\text{r}^{\bullet} + \text{R}^{\bullet} \xrightarrow{k_6} \text{гибель} \qquad (6)$$

где $\text{r}^{\bullet}$ — радикалы, возникающие в результате фотолиза ПБ, ФН — бензольные кольца с концентрацией 2 $[\text{ПБ}]_0$; PH, R — макромолекула и макрорадикал. Циклогексадиенильные радикалы $\text{r}\dot{\text{Ф}}\text{Н}$, образующиеся в реакции (1), способны при повышенных температурах 353—373К индуцировать разложение ПБ [3—5]: $\text{r}\dot{\text{Ф}}\text{Н}+\text{ПБ}\rightarrow\text{r}^{\bullet}+$продукты. В случае, если $\text{r}^{\bullet}$ является бензоатным радикалом, радикалы $\text{r}\dot{\text{Ф}}\text{Н}$ претерпевают обратную реакцию (2) с отщеплением $\text{r}^{\bullet}$ [5, 6]. При пониженных температурах циклогексадиенильные радикалы относительно малоактивны в бимолекулярных термических реакциях и способны с большой эффективностью распадаться под действием света с $\bar{\nu}<33\,300$ см$^{-1}$ (реакция (3)) с выделением атомов $\text{H}^{\bullet}$ [7]. Спектр поглощения радикалов такого типа обычно охватывает оба использованных в работе интервала I и I_1 [8], поэтому константа скорости k_3 должна определяться величиной интенсивности как I, так и I_1. Исходя из схемы получим выражение для скорости

$$-\frac{d[\text{ПБ}]}{dt} = \left(1 + \frac{k_1 k_3^{I,I_1}[\text{ФН}]}{k_5[\text{PH}](k_2+k_3^{I,I_1})}\right) k_0^I[\text{ПБ}],$$

из которого следует, что кинетика разложения ПБ соответствует уравнению первого порядка и эффективная константа скорости линейно возрастает с увеличением $[\text{ПБ}]_0=[\text{ФН}]/2$:

$$k_э = \left(1 + \frac{k_1 k_3^{I,I_1}[\text{ФН}]}{k_5[\text{PH}](k_2+k_3^{I,I_1})}\right) k_0^I \qquad (7)$$

Учитывая, что УФ-свет в условиях опытов поглощается при очень низкой величине оптической плотности образцов ($D<0{,}05$), для выражения констант скоростей фотореакций (0,3) можно использовать линеаризованную форму уравнения Ламберта — Бера. Принимая также для упрощения условие монохроматичности света с I и I_1 можно записать

$$k_0^I = 2{,}3\varphi_0\varepsilon_{\text{ПБ}}I; \quad k_3^{I,I_1} = 2{,}3(\varphi_1\varepsilon_1 I + \varphi_1'\varepsilon_1' I_1),$$

где φ_0 и φ_1, φ_1' — квантовые выходы фотолиза ПБ и $\text{r}\dot{\text{Ф}}\text{Н}$ светом с интенсивностью I и I_1. Соответственно значения мольных коэффициентов экстинкции для ПБ — ε_0, для $\text{r}\dot{\text{Ф}}\text{Н}$ — ε_1 и ε_1'.

Согласно полученному выражению (7), при достаточно высоких значениях I и I_1 в принципе может осуществляться условие (при $k_2<k_3^{I,I_1}$), при котором величина $k_э$ будет линейно зависеть от величины I и не будет зависеть от величины I_1. В том случае, когда величины k_2 и k_3^{I,I_1} близки или $k_3^{I,I_1}<k_2$, может наблюдаться более сложная зависимость со степенью для I, превышающей 1. При этом увеличение интенсивности длинноволнового света, согласно схеме, должно увеличивать и значение $k_э$, что согласуется с экспериментальными результатами (рис. 5).

В присутствии кислорода радикалы $\text{r}\dot{\text{Ф}}\text{Н}$, согласно литературным данным, легко окисляются в перекисные радикалы [5]. Окисление цикло-

гексадиенилов легко происходит даже при температуре 120К [9]. При комнатной температуре перекисные радикалы такого типа, генерированные импульсным радиолизом в водных растворах бензола, гибнут только по второму порядку [8]. Пероксициклогексадиенильные радикалы не способны сами индуцировать разложение ПБ [4, 5], и при отсутствии УФ-света их образование служит причиной ингибирования цепного разложения ПБ. Однако они хорошо поглощают свет с $\bar{\nu}<33\,300$ см$^{-1}$ [8] и, по-видимому, могут фотолизоваться как с образованием радикала, способного вести индуцированный распад ПБ, например $HO_2^{\bullet}$, так и с образованием радикалов, участвующих только в актах гибели свободной валентности. Используя, таким образом, все основные реакции, рассматриваемые разными исследователями для процессов превращения ПБ, получим следующую возможную схему фотопревращения в присутствии кислорода:

$$\text{ПБ} \xrightarrow{k_0^I} 2\text{r}^{\bullet}$$

$$\text{r}^{\bullet}+\text{ФН} \xrightarrow{k_1} \text{r}\dot{\text{Ф}}\text{Н}$$

$$\text{r}\dot{\text{Ф}}\text{Н}+\text{O}_2 \xrightarrow{k_2} \text{r}\dot{\text{Ф}}\text{HO}_2$$

$$\text{r}\dot{\text{Ф}}\text{HO}_2 \begin{cases} \xrightarrow{k_3^{I,I_1}} \text{r}\text{Ф} + \text{HO}_2^{\bullet} & (8) \\ \xrightarrow{k_4^I} \text{r}\dot{\text{Ф}}\text{O} + \text{H}_2\text{O} & (9) \end{cases}$$

$$\text{HO}_2^{\bullet}+\text{ПБ} \xrightarrow{k_5} \text{r}^{\bullet} + \text{продукты}$$

$$\text{r}^{\bullet}+\text{PH} \xrightarrow{k_6} \text{rH}+\text{R}^{\bullet}$$

$$\text{R}^{\bullet} + \text{O}_2 \xrightarrow{k_7} \text{RO}_2^{\bullet}$$

$$\left.\begin{array}{l} \text{RO}_2^{\bullet} + \text{r}\dot{\text{Ф}}\text{O} \xrightarrow{k_8} \\ 2\text{r}\dot{\text{Ф}}\text{O} \xrightarrow{k_9} \end{array}\right\} \text{гибель}$$

В этой схеме реакции (8) и (9) должны быть фотохимическими. Их введение в схему требуется для объяснения обнаруженного в работе влияния длинноволнового УФ-света на скорость фоторазложения ПБ. При этом предполагается, что реакция (8) образования радикалов $HO_2^{\bullet}$ — причина развития цепного разложения ПБ, как и в случае термического процесса [4]. Под реакцией (5) в данной схеме подразумевается фотораспад пероксициклогексадиенильного радикала на воду и феноксильный радикал. На возможность такой реакции указывает образование фенола, обнаруженное как при прямом, так и при фотосенсибилизированном разложении перекиси бензоила в бензоле в количестве 17 и 8 мол.% соответственно [6] в присутствии кислорода. В отсутствие кислорода фенол не обнаружен. Рассмотренная схема реакций с участием кислорода приводит к следующему выражению для скорости расходования ПБ в ходе фотолиза:

$$-\frac{d[\text{ПБ}]}{dt} = \left(1 + \frac{2k_1k_3^{I,I_1}[\text{ФН}]}{k_1k_4^I[\text{ФН}]+(k_3^{I,I_1}+k_4^I)k_6[\text{PH}]}\right)k_0^I[\text{ПБ}]$$

При этом кинетические кривые соответствуют уравнению первого порядка, и эффективная константа скорости $k_э^{O_2}$ линейно возрастает с ростом $[\text{ПБ}]_0$ (при условии $k_1k_4^I[\text{ФН}]<(k_3^{I,I_1}+k_4^I)k_6[\text{PH}]$, аналогичном установленному в работе [4] для термического разложения). Полученное выражение объясняет ингибирующее влияние кислорода и отсутствующую в

вакуумных условиях линейную зависимость эффективной константы скорости $k_э^{O_2}$ от интенсивности освещения.

Согласно рассмотренным схемам, как для инертной атмосферы, так и для воздуха величина k_0 должна линейно зависеть от величины I. Это и наблюдается экспериментально, например по данным рис. 3. Добавление длинноволнового света I_1 в обоих случаях должно увеличивать скорость разложения ПБ.

Таким образом, кинетические закономерности фотохимического разложения ПБ в инертной атмосфере и на воздухе можно объяснить, сохраняя логическую взаимосвязь со схемами термического разложения при учете светочувствительности промежуточных циклогексадиенильных и пероксициклогексадиенильных радикалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гусева Л. Н., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я.* Изучение фотохимического превращения перекиси бензоила в твердых полимерах.– Докл. АН СССР, 1973, т. 213, № 4, с. 871.
2. *Леднева О. А., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я.* Радикальные реакции при фотораспаде перекиси бензоила в твердом поликарбонате.– Изв. АН СССР. Серия химич., 1977, № 1, с. 66.
3. *Гусева Л. Н., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я.* Превращение перекиси бензоила в триацетилцеллюлозе в отсутствие кислорода.– Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 2006.
4. *Рогова Л. С., Гусева Л. Н., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я.* Разложение перекиси бензоила в триацетилцеллюлозе на воздухе.– Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 6, с. 1373.
5. *Нонхибел Д., Уолтен Дж.* Химия свободных радикалов. М.: Мир, 1977.
6. *Nakata T., Tokumaru K., Simamura O.* Photochemical Decomposition of Benzoyl Peroxide in Aromatic Solvents and Aromatic Benzoyloxylation Induced by Oxygen.— Tetrahedron Lett., 1967, v. 34, p. 3303.
7. *Бажин Н. М.* Реакции атома водорода в системе $H_2O+H_2SO_4+FeSO_4$. V. Действие света на радикалы «прилипания».– Кинетика и катализ, 1967, т. 8, № 3, с. 532.
8. *Dorfman L. M., Taub I. A., Bühler R. E.* Pulse Radiolysis Studies. I. Transient Spectra and Reaction — Rate Constants in Irradiated Aqueous Solutions of Benzene.— J. Chem. Phys., 1962, v. 36, N 11, p. 3051.
9. *Якимченко О. Е., Гапонова И. С., Гольдберг В. М., Парийский Г. Б., Топтыгин Д. Я., Лебедев Я. С.* Кинетика низкотемпературной реакции $R^{\cdot}+O_2=RO_2^{\cdot}$ в твердом полистироле и кумоле.– Изв. АН СССР. Серия химич., 1974, № 2, с. 354.

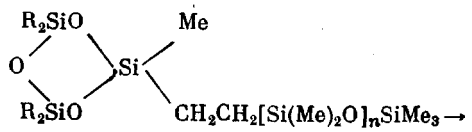
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию 15.IV.1980

УДК 541.64:547.1'128

О ВЛИЯНИИ РАЗВЕТВЛЕННОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИДИМЕТИЛДИФЕНИЛСИЛОКСАНА НА ТЕМПЕРАТУРУ СТЕКЛОВАНИЯ

Жданов А. А., Родионова Е. Ф., Василенко Н. Г.

Ранее было высказано предположение о том, что полиорганосилоксаны, имеющие разветвленную «гребнеобразную» структуру с небольшими длинами ответвлений, будут иметь пониженную, по сравнению с линейными полимерами того же состава, температуру стеклования.

Анионной полимеризацией органоциклосилоксанов с силоксилэтиленовой группой нами были синтезированы полимеры следующего строения: