

нее нечетко выраженные максимумы все еще сохраняются; при  $\tau_{\lambda_1}/\tau_{\lambda_{i-1}} = 10^{0.5}$  — отдельные максимумы сливаются, образуя размытый пик в области  $\lambda$ -процессов. При равенстве вкладов  $\lambda$ -процессов и различии времен релаксации  $\tau_{\lambda_1}, \tau_{\lambda_2}, \tau_{\lambda_3}$  на порядок пик в области  $\lambda$ -процессов приобретает платообразную форму, и триплетность группы проявляется слабо. Во всех случаях отчетливо разрешены максимумы механических потерь, относящиеся к  $\alpha$ - и  $\beta$  всей группе  $\lambda$ -процессов релаксации. Пик в области химической релаксации не наблюдается, механические потери здесь монотонно возрастают (химическое течение).

На рис. 2 в координатах  $\operatorname{tg} \delta - \lg \omega_{ta}$  показана часть спектра, относящаяся к  $\lambda$ -релаксации, выделенная на рис. 1 штриховой рамкой. В этих координатах  $\lambda$ -максимумы проявляются более отчетливо.

Следует отметить, что спектр внутреннего трения дает принципиальную возможность идентифицировать  $\lambda$ -релаксацию в высокоэластическом состоянии. Различие на порядок времен релаксации  $\lambda$ -переходов при условии неравенства их вкладов в общий процесс релаксации позволяет установить существование группы дискретных процессов в области медленной физической релаксации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.
2. Постников В. С. Внутреннее трение в металлах. М.: Металлургия, 1969.
3. Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Алексеев В. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 5, с. 1020.
4. Balarin M. Experimentelle Techn. der Phys., 1978, B. 26, № 3, S. 229.
5. Ferry J. D. Viscoelastic Properties of Polymers. N. Y.: Wiley & Sons Inc., 1970.
6. Мешков С. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Воронеж: Воронежск. политехн. ин-т, 1964.
7. Бартенев Г. М., Зайцева В. Д. Высокомолек. соед., 1959, т. 1, № 9, с. 1309.
8. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Каучук и резина, 1960, № 8, с. 18.
9. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 1, с. 66.

Институт физической  
химии АН СССР

Поступила в редакцию  
21.V.1981

УДК 541.64:547 (538.141+633)

#### НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА, ИНИЦИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ ПЕРОКСИД БЕНЗОИЛА — ДИМЕТИЛАНИЛИН

*Галибей В. И., Волошановский И. С., Эпимахов Ю. К.*

Несмотря на то что полимеризацию виниловых мономеров, инициированную окислительно-восстановительными системами диацильные пероксиды — третичные амины, изучали многие исследователи [1], некоторые детали процесса остаются невыясненными.

Нами показано, что характер кинетических кривых глубина полимеризации — время определяется соотношением концентраций компонентов инициирующей системы пероксид бензоила (ПБ) — диметиланилин (DMA). На рис. 1 в качестве примера приведено несколько первичных кинетических кривых. Так, в случае, когда концентрация диметиланилина больше концентрации пероксида бензоила, на сравнительно низкой глубине превращения наступает достаточно резкое замедление и остановка полимеризации (кривая 1). Остановка полимеризации может быть вызвана быстрым исчерпанием ПБ в системе при данном соотношении концентраций компонентов инициирующей системы. Если же [DMA] <

$< [\text{ПБ}]$ , но они соизмеримы, наблюдается постепенное замедление полимеризации (кривые 2 и 3) с последующим запределиванием процесса. Если же  $[\text{ДМА}] \ll [\text{ПБ}]$ , зависимость глубины полимеризации от времени имеет необычный характер. Начальный период сопровождается незначительным уменьшением скорости полимеризации, затем наступает продолжительный период со стационарной скоростью процесса (кривая 4). С своеобразный характер кинетических кривых (при  $[\text{ДМА}] \ll [\text{ПБ}]$ ), а также уменьшение порядка скорости полимеризации по ДМА в области низкой концентрации его (рис. 2) указывает на сложность превращений, в

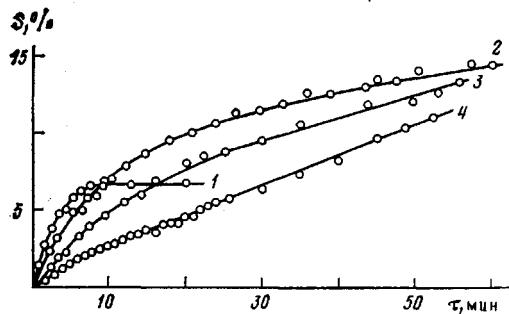


Рис. 1. Зависимость глубины полимеризации  $S$  от времени  $\tau$  при полимеризации стирола, инициированной системой ПБ - ДМА.  $[\text{ДМА}]_0 = 200$  (1), 75 (2), 50 (3) и 5 моль/м<sup>3</sup> (4);  $[\text{ПБ}]_0 = 100$  моль/м<sup>3</sup>; 348 К

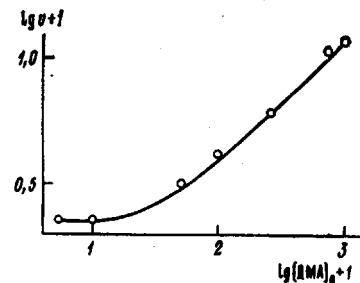


Рис. 2. К определению порядка реакции полимеризации по ДМА ( $[\text{ПБ}]_0 = 50$  моль/м<sup>3</sup>; 343 К). Скорость полимеризации  $v$  выражена в моль/м<sup>3</sup>·с,  $[\text{ДМА}]_0$  — в моль/м<sup>3</sup>

которых участвует ДМА при инициировании полимеризации системой ПБ - ДМА.

Нами показано, что расходование пероксидной и аминной компоненты в инициирующей системе ПБ - ДМА протекает не в одинаковой степени. Полимеризацию стирола инициировали системами, в одной из которых  $[\text{ПБ}] < [\text{ДМА}]$ , а в другой  $[\text{ПБ}] > [\text{ДМА}]$ . После замедления скорости полимеризации в один из дилатометров вводили раствор ДМА, в другой — раствор ПБ в мономере. Как и следовало ожидать, введение ПБ привело к увеличению скорости полимеризации, которая со временем уменьшилась снова. Введение ДМА не сказалось на скорости процесса. Из проведенных опытов следует, что в полимеризующейся системе, где  $[\text{ПБ}]_0 < < [\text{ДМА}]_0$ , после прекращения полимеризации отсутствует ПБ.

Для системы, где  $[\text{ДМА}]_0 < [\text{ПБ}]_0$ , введение ДМА не вызывало ускорения процесса. Введение же ПБ привело к ускорению полимеризации. Таким образом, даже для случая, когда ПБ была взята в избытке по сравнению с ДМА, после замедления и остановки полимеризации ПБ в системе отсутствует. Образовавшиеся в результате взаимодействия ДМА с ПБ продукты содержат аминную компоненту, способную к радикалообразованию после введения в систему новой порции ПБ. Активность вторичной аминной компоненты в реакции с ПБ отмечалась ранее методом хемилюминесценции [2].

С целью подтверждения влияния продуктов взаимодействия ПБ с ДМА на скорость разложения ПБ были поставлены специальные опыты. В системе с  $[\text{ПБ}] = [\text{ДМА}] = 40$  моль/м<sup>3</sup> проводили разложение ПБ при 318 К в хлорбензоле до полного исчерпания ПБ. Получены следующие результаты: константа разложения  $k = 2,1 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>/моль·с и время полу-распада  $\tau_{0,5} = 9,6 \cdot 10^2$  с. Затем в реактор вводили такое количество ПБ, чтобы ее концентрация стала равной исходной, и снова определяли скорость ее разложения  $k = 6,0 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/моль·с и  $\tau_{0,5} = 4,1 \cdot 10^3$  с. После полного разложения ПБ в систему снова добавили ПБ и получили  $k = 1,0 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/моль·с и  $\tau_{0,5} = 2,4 \cdot 10^4$  с. Сравнивая полученные данные с

кинетическими параметрами распада ПБ в отсутствие ДМА при тех же условиях [3] ( $k=4,1 \cdot 10^{-7}$  с<sup>-1</sup> и  $\tau_{0,5}=1,7 \cdot 10^6$  с), можно заключить, что продукты взаимодействия ПБ с ДМА являются активаторами разложения ПБ. Однако активность вторичных аминных компонентов ниже, чем исходного ДМА.

ДМА очищали перегонкой в вакууме в атмосфере азота, ПБ – перекристаллизацией из смеси хлороформа и этанола. Кинетику полимеризации стирола изучали дилатометрическим методом. В свежеперегнанном в инертной атмосфере стироле готовили растворы ПБ и ДМА. Сразу же заполняли дилатометры, взвешивали их и помещали в терmostат для полимеризации, в котором поддерживали температуру с точностью до  $\pm 0,1$  К. Скорость полимеризации (в моль/м<sup>3</sup>·с) рассчитывали для начальной стадии процесса по тангенсу угла наклона кривых глубина полимеризации – время.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов. М.: Наука, 1972, с. 240.
2. Налбандян Д. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1975. 146 с.
3. Волошановский И. С., Анисимов Ю. Н., Иванчев С. С. Ж. общ. химии, 1973, т. 43, № 2, с. 354.

Одесский государственный  
университет им. И. И. Мечникова

Поступила в редакцию  
26.V.1981

УДК 541.64:532.77:547.458

## МИКРОНИЗОТРОПНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЦИАНЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Кривобоков В. В., Каллистов О. В., Лаврентьев В. К.,  
Струнников А. Ю., Куценко Л. И., Сидорович А. В.,  
Френкель С. Я.

В настоящее время изучению структурных изменений в концентрированных растворах полимеров, обладающих повышенной жесткостью цепи и способных переходить в мезофазное состояние, уделяется значительное внимание [1, 2]. С этой точки зрения большой интерес представляют целлюлоза и ее производные [3].

Цель данной работы – исследование особенностей образования жидкокристаллического состояния в системе цианэтилцеллюлоза – ацетон различными методами, в том числе рассеянием видимого поляризованного света.

Рентгенограммы получали на установке ДРОН-2 с фотоэлектрической регистрацией. Использовали  $\text{Cu } K\alpha$ -излучение ( $\lambda=1,54$  Å), фильтрованное Ni. Съемку проводили «на просвет».

Интенсивность рассеянного поляризованного света измеряли на приборе ФПС-3М при  $\lambda=5460$  Å в области углов  $30^\circ$ – $150^\circ$ .

Микрофотографии анизотропных областей были выполнены в скрещенных поляризаторах с помощью поляризационного микроскопа МИН-8.

Цианэтилцеллюлозу получали воздействием акрилонитрила на микрокристаллическую целлюлозу (степень полимеризации 170) в присутствии щелочного катализатора [4] (степень замещения циантилового эфира 2,95). Характеристическая вязкость, определенная при  $25^\circ$  в смеси метиленхлорид:метанол = 9 : 1 (по объему),  $[\eta]=1,30$ , а в ацетоне 1,40 дL/g.

Как показано в работе [5], деполяризация рассеянного света может использоваться для изучения образования микроанизотропной структуры в растворах полимеров. В данной работе для качественной характеристики системы применен подобный метод. Результаты измерений коэффициента деполяризации  $\Delta_V=R_{H_V}/R_{V_V}$  в случае освещения образца вертикально по-