

(1620 см⁻¹). В образцах, вырезанных под углом к оси 45° и вытянутых в исходном растворе, происходит в основном захват *n*-пропилового спирта, а в образцах, вырезанных перпендикулярно оси пленки и затем вытянутых в исходном растворе, не наблюдали ни *n*-пропилового спирта, ни акриламида. На рисунке приведены результаты трех независимых экспериментов.

Результаты нашей работы показывают, что на избирательность сорбции ПАВ в микротрецинах полимеров оказывают влияние не только размеры их молекул, поскольку в нашем случае размеры молекул *n*-пропанола и акриламида весьма близки. Безусловно, обнаруженное явление для детального его объяснения нуждается в дополнительных экспериментальных исследованиях. Однако, на наш взгляд, можно высказать следующее предварительное предположение о причинах, вызывающих изменение сорбции близких по молекулярным размерам веществ при изменении направления деформации относительно оси ориентации полимерной пленки. По-видимому, различные грани кристаллитов, содержащихся в ПТФЭ, обладают различным средством к *n*-пропанолу и акриламиду. Изменение направления деформации по отношению к оси пленки может приводить к изменению доступности соответствующих граней кристаллитов при деформации аморфных областей, чем и объясняется описываемое явление.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Шитов Н. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 7, с. 483.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

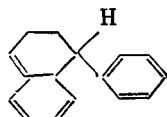
Поступило в редакцию
8.II.1982

УДК 541(64+515): 547.598.141

ВЛИЯНИЕ ИМИНОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ НА ПРЕВРАЩЕНИЕ 1-ФЕНИЛ-1,2,3,9-ТЕТРАГИДРОНАФТАЛИНА — ПРОМЕЖУТОЧНОГО ПРОДУКТА ТЕРМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

Курбатов В. А., Лукъянов Е. Н., Алиуллова Р. А.,
Борейко Н. П.

Существуют две гипотезы о природе первичного продукта термополимеризации стирола Z, ответственного за образование тетралиновых олигомеров, инициирующих радикалов, и обладающего реакционной способностью по отношению к стабильным радикалам. В соответствии с первой, наиболее распространенной гипотезой, он представляет собой 1-фенил-1,2,3,9-тетрагидронапфалин (ФТГН) [1, 2]



в соответствии со второй — димерный бирадикал 1,4-дифенилбутадиил-1,4 [3, 4]. Хотя ФТГН непосредственно идентифицирован с помощью УФ-спектроскопии ($\lambda=325$ нм) [5, 6], совокупность результатов, полученных на основе разработанного в работе [4] метода кинетического анализа, не подтверждает первой гипотезы.

Нами изучена кинетика превращения ФТГН под воздействием стабильного радикала 2,2',6,6'-тетраметилпиперидиноксила-1 (ТМПО) в ходе термополимеризации стирола при 60°.

Исследование проводили методом УФ-спектроскопии на спектрофотометре «Perkin — Elmer» (модель 200). При $[ТМПО]=5\cdot10^{-2}$ моль/л наблюдало полное подавление образования ФТГН. Ввод ТМПО в развитый процесс, когда концентрация последнего составляла $\sim 10^{-5}$ моль/л, приводил к изменению его содержания в системе в соответствии с законом первого порядка. Вычисленная константа скорости $2,3\cdot10^{-3}$ с⁻¹ остается постоянной в интервале концентраций ТМПО $(1,25-5,0)\cdot10^{-2}$ моль/л и стирола 4,35—8,7 моль/л. Данное обстоятельство однозначно свидетельствует о том, что ФТГН расходуется исключительно по мономолекулярному маршруту (очевидно, изомеризуясь в фенилтетралин), и его реакция с ТМПО и стиролом не имеет места.

Полученный результат вместе с фактом ингибирования образования ФТГН свидетельствует о том, что данному нестабильному продукту в свою очередь предшествует промежуточный продукт, реагирующий с ТМПО и выполняющий функцию гипотетического продукта Z . На наш взгляд, не существует альтернативы тому, что последний является бирадикалом. Сделанные выводы представляют интерес не только в рассматриваемом, но и в более широком аспекте. Реакция димеризации стирола — один из примеров конденсации Дильса — Альдера, механизм которой до настоящего времени — предмет дискуссий, суть которых обычно сводится к обсуждению природы первичного промежуточного продукта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mayo F. R. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, № 5, p. 1289.
2. Kirchner K., Buchholz K. Angew. Makromolek. Chem., 1970, B. 165, № 178, S. 137.
3. Flory P. J. J. Amer. Chem. Soc., 1937, v. 59, № 1, p. 241.
4. Курбатов В. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 7, 1347.
5. Kauffmann H. F., Olaj O. F., Breitenbach J. W. Makromolek. Chem., 1976, B. 177, № 3, S. 939.
6. Buchholz K., Kirchner K. Makromolek. Chem., 1976, B. 177, № 3, S. 935.

Производственное объединение
«Нижнекамскнефтехим»

Поступило в редакцию
17.VI.1982