

литах ПТФЭ при увеличении температуры появляются дефекты иного типа, которые связаны с коллективными смещениями цепей вдоль длинной оси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bunn C. W., Howells E. R. Nature, 1954, v. 174, № 4429, p. 549.
2. Clark E. S., Muus L. T. Z. Krist., 1962, v. 117, № 1, p. 119.
3. Clark E. S. Bull. Amer. Phys. Soc., 1973, v. 18, № 2, p. 317.
4. Weeks J. Y., Clark E. S., Eby R. K. Polymer, 1981, v. 22, № 11, p. 1480.
5. Кугайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1974, с. 110.
6. Туйчиев Ш., Сулганов Н., Сармина В. И., Гинзбург Б. М. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 7, с. 537.
7. Цванкин Д. Я. Дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1970.
8. Васильев Д. М., Иванов С. А., Тараканов Б. М. Заводск. лаб. 1974, т. 40, № 6, с. 685.
9. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972, с. 36.
10. Кугайгородский А. И., Цванкин Д. Я. Высокомолек. соед., 1959, т. 1, № 2, с. 269.
11. De Santis P., Giglio E., Liquori A. M., Ripamonti A. J. Polymer Sci. A, 1963, v. 1, № 4, p. 1383.
12. Brown R. G. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, № 12, p. 2900.
13. Matsushige K., Enoshita R., Ide T., Yamauchi N., Taki S., Takemura T. Japan. J. Appl. Phys., 1977, v. 16, № 5, p. 681.
14. Yamamoto T., Hara T. Polymer, 1982, v. 23, № 4, p. 521.

Ленинградский институт
текстильной и легкой промышленности
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
14.IX.1982

УДК 541(64+515) : 542.952

ИЗУЧЕНИЕ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ АЛКИЛАРИЛЬНЫХ ПЕРОКСИДОВ С КРАТНЫМИ СВЯЗЯМИ

*Пожмурская М. В., Виленская М. Р., Петровская Г. А.,
Пучин В. А.*

Ранее были изучены в качестве инициаторов радикальной полимеризации пероксидные соединения различных типов, содержащие галогены [1, 2], двойные [2-4] и тройные связи [5].

В настоящей работе изучена иницирующая активность новых галогенсодержащих алкиларильных пероксидов с кратными связями. Исследовали функциональные пероксиды следующей структуры: *трет*-бутил-(*n*-хлор- α , α -диметилбензил)пероксид (I), *трет*-бутил-(*n*-бром- α , α -диметилбензил)пероксид (II), 1,1-диметил-2-пропинил-(*n*-бром- α , α -диметилбензил)пероксид (III), 2-метил-2-(*n*-бром- α , α -диметилбензилперокси)-5-гексен-3-ин (IV), 2,5-диметил-2,5-бис-(*n*-бром- α , α -диметилбензилперокси)-3-гексин (V) в сравнении с незамещенными *трет*-бутил- α , α -диметилбензилпероксидом (IIa) и 2,5-диметил-2,5-бис-(α , α -диметилбензилперокси)-3-гексином (Va).

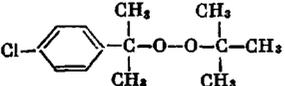
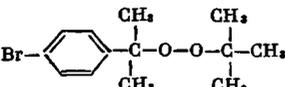
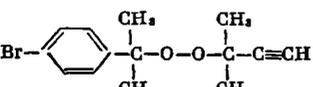
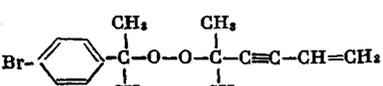
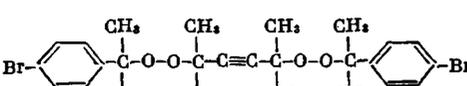
Синтез исследуемых соединений проводили методом алкилирования соответствующих гидропероксидов *n*-галогенизопропоксибензолами в уксуснокислой среде с применением хлорной кислоты в качестве катализатора [6]. Содержание активного кислорода, определенного подометрически, составляло 6,5, 5,4, 5,4, 4,9 и 5,6% для пероксидов I-V соответственно и удовлетворительно совпадало с расчетным.

Иницирующую активность изучали dilatометрически при блочной полимеризации свежеперегнанного стирола в атмосфере инертного газа при 90-110° и различных концентрациях пероксидов. ММ полимеров определяли вискозиметрически в бензоле при 25°.

Иницирующую активность пероксидов рассчитывали по значениям скорости полимеризации, найденной из кинетических кривых начальной стадии процесса в координатах конверсия - время.

Результаты исследований показали (рисунок, таблица), что изученные соединения по иницирующей активности располагаются в ряд I>II>V>IV>III и наибольшей активностью обладают хлор- и бромсодержащие насыщенные монопероксиды. Атомы галогена, находящиеся в *пара*-положении бензольного ядра, вызывают увеличение иницирующей активности в сравнении с незамещенным пероксидом IIa [7] в порядке Cl>Br>H. v_p при 90° и концентрации пероксида 0,0282 моль/л соответственно равны 4,88, 4,43, 3,97. Аналогично увеличивается иницирующая активность при замене водорода на бром и для дипероксида V по сравнению

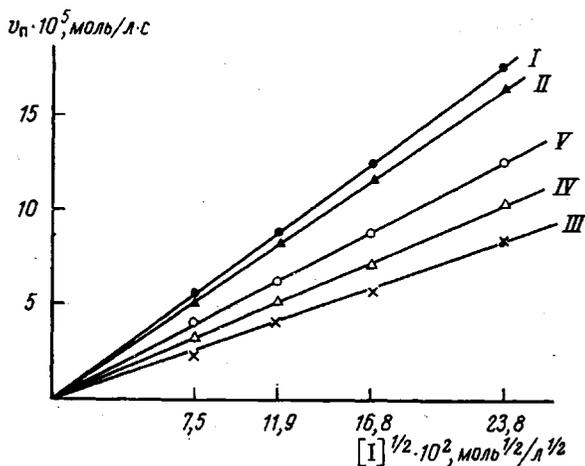
Скорости полимеризации v_p стирола, константы скоростей полимеризации k_p и иницирования k_i при различных температурах и концентрациях инициаторов

| Инициатор | Формула | T° | $v_p \cdot 10^3$ (моль/л·с) при [I], моль/л | | | | $k_p \cdot 10^4$ | $k_i \cdot 10^4$ |
|-----------|---|-----|---|--------|------------------------|--------|------------------|------------------|
| | | | 0,00565 | 0,0141 | 0,0282 | 0,0565 | | |
| | | | $\frac{v_p}{k_i} \cdot 10^4$ | | моль ^{1/2} /с | | | |
| I |  | 90 | 2,20 | 3,39 | 4,48 | 6,84 | 0,43 | 0,30 |
| | | 100 | 5,62 | 8,75 | 12,51 | 17,75 | 1,06 | 1,24 |
| | | 110 | 13,02 | 21,77 | 29,25 | 40,66 | 2,40 | 4,48 |
| II |  | 90 | 1,90 | 3,07 | 4,43 | 6,13 | 0,37 | 0,24 |
| | | 100 | 5,14 | 8,33 | 11,71 | 16,59 | 0,95 | 1,08 |
| | | 110 | 11,06 | 18,17 | 27,10 | 39,88 | 2,29 | 3,61 |
| III |  | 90 | 1,15 | 1,78 | 2,31 | 3,42 | 0,20 | 0,08 |
| | | 100 | 2,32 | 4,14 | 5,74 | 8,55 | 0,46 | 0,26 |
| | | 110 | 4,78 | 8,09 | 13,0 | 17,69 | 1,00 | 0,73 |
| IV |  | 90 | 1,45 | 2,30 | 3,25 | 4,78 | 0,28 | 0,14 |
| | | 100 | 3,36 | 5,33 | 7,18 | 10,49 | 0,58 | 0,44 |
| | | 110 | 6,33 | 10,40 | 14,03 | 20,43 | 1,26 | 1,06 |
| V |  | 100 | 4,06 | 6,21 | 8,76 | 12,62 | 0,75 | 0,63 |

с Va [5]. v_p при 100° и концентрации пероксидов 0,0282 моль/л соответственно равны 8,76 и 5,94. Такая закономерность, наблюдавшаяся ранее для *p*-галогензамещенных пероксидов других типов [1, 2], связана, по-видимому, с особенностью атомов галогена, находящихся непосредственно у бензольного ядра, проявлять одновременно индукционный эффект и эффект сопряжения.

Замена в алкильной части пероксида II метильного радикала на этильный (III) и винилэтильный (IV) понижает иницирующую активность в ~2 и 1,6 раза соответственно. Аналогичное понижение иницирующей активности при замене метильного радикала на этильный и фенильный наблюдали ранее у дипероксидов — производных *p*-бис-(алкилпероксидизопропил)бензола [5]. Последнее связано, вероятно, с ослаблением электронной плотности связи —O—O— и ее стабилизацией за счет оттягивания электронов акцепторными группировками (—C≡C—; —C≡C—CH=CH₂). Следует отметить, что винилэтильный радикал в меньшей мере оттягивает электроны с пероксидной связи, чем незамещенный этильный (IV>III). Это связано, по-видимому, с ослаблением электроакцепторной способности тройной связи из-за участия ее в π-π-со-

пряжений с двойной связью. Кроме того, большую иницирующую активность пероксида IV по сравнению с пероксидом III обуславливает и наличие активной связи $>C=C<$, способной к частичному перехвату свободных радикалов и усилению распада пероксида за счет увеличения доли индуцированного разложения. Наличие линейной зависимости скорости полимеризации от корня квадратного из концентрации инициатора (рисунок) подтверждает мономолекулярный механизм радикального иницирования. Значения эффективных энергий активации процесса полимеризации, определенные из зависимости скорости полимеризации от температуры, для пероксидов I–IV лежат в пределах 92,2–104,8 кДж/моль.



Зависимость скорости полимеризации стирола от концентрации инициаторов I–V при 100°

Значения средних ММ полистирола, дважды пересаженного из бензольного раствора метанолом, лежат в пределах 200 000–800 000 и находятся в обратной зависимости от иницирующей активности пероксидов, их концентрации и температуры. В ПС, полученном в присутствии дипероксида V, иодометрически и ИГ-спектроскопически найден активный кислород.

Таким образом, галогенсодержащие пероксиды могут применяться как инициаторы высокотемпературных радикальных процессов, причем наибольшей активностью обладают насыщенные *n*-галогензамещенные трет-бутилдиметилбензилпероксиды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пучин В. А., Позмурская М. В., Юрженко Т. И. Высокомолек. соед. Б, 1967, т. 9, № 11, с. 828.
2. Позмурская М. В., Падалка Н. З., Пучин В. А. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 7, с. 611.
3. Позмурская М. В., Пучин В. А., Юрженко Т. И. В кн.: Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наукова думка, 1972, вып. 10, с. 32.
4. Пучин В. А., Позмурская М. В., Юрженко Т. И., Круть А. В. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 1, с. 248.
5. Позмурская М. В., Виленская М. Р., Петровская Г. А. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 4, с. 269.
6. Виленская М. Р., Петровская Г. А., Позмурская М. В. Ж. орган. химии, 1981, т. 17, № 5, с. 959.
7. Позмурская М. В., Пучин В. А., Дикий М. А. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 11, с. 837.

Львовский политехнический институт

Поступила в редакцию
22.IX.1982