

и на нелинейной системе. Кажущаяся бимодальность хроматограммы, полученной на системе с нелинейной калибровкой (рис. 4, кривая 2), связана с худшей селективностью системы в высокомолекулярной области (правая часть хроматограммы), что привело к концентрированию этой высокомолекулярной части в узкую зону и к асимметричной форме хроматограммы.

Таким образом, кремнеземный сорбент с мультимодальным распределением по размерам пор обеспечивает в хроматографическом эксперименте высокоселективную линейную калибровочную зависимость удерживаемых объемов от логарифма ММ полимера. Это дает ему преимущество перед нелинейными сорбентами на силикатной основе как в упрощении интерпретации, так и повышении информативности и надежности экспериментальных результатов. Возможность приготовления сорбента с оптимальной порометрией, обеспечивающей линейную калибровочную зависимость в любом диапазоне ММ, делает его универсальным для гелепроникающей хроматографии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Hashimoto T., Sasaki H., Aiura M., Kato Y. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1978, v. 16, № 10, p. 1788.
2. Vivilescchia R., Zoghtobody B., Thimot N., Quinn H. Exclusion chromatography of polymers and related materials. N. Y., 1978, p. 11.
3. Kato Y., Kitto S., Hashimoto T. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, № 12, p. 2329.
4. Yau W., Ginnard C., Kirkland J. J. Chromatogr. Polymer Symp., 1978, v. 149, p. 465.
5. Виленчик Л. З., Куренбин О. И., Жмакина Т. П., Беленький Б. Г. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 12, с. 2801.
6. Виленчик Л. З., Куренбин О. И., Жмакина Т. П., Беленький Б. Г. Докл. АН СССР, 1980, т. 250, № 2, с. 381.
7. Жданов С. П. Докл. АН СССР, 1952, т. 82, № 2, с. 281.
8. Замойская Л. В., Миловская Е. Б. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 1974.
9. Нестеров В. В., Красиков В. Д., Чубарова Е. В., Туркова Л. Д., Ганкина Э. С., Беленький Б. Г. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2320.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
23.1.1982

УДК 541.64:547(39+538.141)

### ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП В ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОИЛПЕРОКСИДАХ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИНИЦИИРОВАНИЯ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

*Волошиановский И. С., Галибей В. И.*

Вопросы иницирования радикальной полимеризации с помощью пероксидных инициаторов изучены достаточно подробно. Значительно меньше изучена зависимость эффективности иницирования  $f_{ин}$  от природы мономера и инициатора. Для оценки  $f_{ин}$  необходимо предварительное определение константы скорости терморазложения в мономере, так как часто эта величина, определенная в растворителях и мономерах, значительно различается [1]. В литературе есть сведения о влиянии функциональных групп в пероксидах на величину  $f_{ин}$  [2]. Роль природы мономера в оценке  $f_{ин}$  изучена мало. Обычно учитывается влияние степени сопряжения двойной связи мономера на  $f_{ин}$  [3] и не учитывается полярный фактор мономера, определяемый характером заместителя при двойной связи.

Таблица 1

## Кинетические параметры терморазложения ПБ и ее производных в мономерах

Перекись	Мономер	ц, Д	$k_{разл} \cdot 10^6, c^{-1}$	
			353 К	363 К
БПБ	Стирол	0,37	4,0	11,5
	ММА	1,67	2,5	8,5
	ВА	1,75	6,0	18,1
	Хлорбензол	1,60	2,2	7,0
ХПБ	Стирол	0,37	4,9	13,8
	ММА	1,67	2,9	9,5
	ВА	1,75	5,7	16,5
	Хлорбензол	1,60	2,2	6,8
МПБ	Стирол	0,37	11,1	29,3
	ММА	1,67	7,9	24,0
	ВА	1,75	9,3	33,5
	Хлорбензол	1,60	6,2	19,8
ПБ	Стирол	0,37	5,9	19,5
	ММА	1,67	3,8	12,5
	ВА	1,75	6,8	26,9
	Хлорбензол	1,60	4,6	15,9

Таблица 2

## Кинетические параметры полимеризации стирола и ММА, инициированной ПБ и ее производными

Перекись	Мономер	T, К	$k_{ин} \cdot 10^6, c^{-1}$	$k_{разл} \cdot 10^6, c^{-1}$	f ин
БПБ	ММА	353	4,0	2,5	0,8
		363	12,6	8,5	0,7
	Стирол	353	4,1	4,0	0,5
		363	12,2	11,5	0,5
ХПБ	ММА	353	1,4	0,8	0,9
		363	5,4	2,9	0,9
	Стирол	353	3,3	4,9	0,3
		363	11,0	13,8	0,4
МПБ	ММА	343	2,5	2,4	0,5
		353	7,4	7,9	0,5
	Стирол	353	15,5	11,1	0,7
		363	51,4	29,3	0,9
ПБ	ММА	343	1,1	1,2	0,5
		353	3,8	3,8	0,5
	Стирол	353	8,2	5,9	0,7
		363	27,9	19,5	0,7

Нами исследован термолит пероксидов в среде мономеров стирола, метилметакрилата (ММА) и винилацетата (ВА). В качестве пероксидов использованы симметричные производные бензоилпероксида (ПБ): *n*-бромбензоилпероксид (БПБ), *n*-хлорбензоилпероксид (ХПБ), *n*-метилбензоилпероксид (МПБ).

С целью уменьшения количества образующегося полимера, мешавшего определению пероксида, распад проводили в растворе хлорбензола при соотношениях мономер : растворитель = 1 : 1. Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 1. Здесь же для сравнения приведены результаты термолита пероксидов в хлорбензоле. Для всех замещенных производных ПБ отмечено значительное ускорение термолита в среде мономеров. Наибольшее ускорение термолита наблюдается в случае стирола и ВА.

Как и следовало ожидать, введение в ПБ галоидных заместителей приводит к уменьшению скорости термоллиза; метильная группа оказывает обратное действие. Ускорение термоллиза пероксидов в среде мономеров отмечалось ранее в литературе для ПБ [4] и ее замещенных [1]. Объяснение подобного явления дано только в случае нитрозамещенных производных ПБ [1]. Можно предположить, что в данном случае увеличение скорости термоллиза связано с понижением скорости первичной рекомбинации в связи с увеличением роли конкурентной реакции первичных радикалов с двойной связью мономера. С другой стороны, факт ускорения может быть связан с образованием молекулярных комплексов перекись — мономер, аналогично тому, как указывалось в работе [5].

Найденные нами константы термоллиза пероксидов в мономерах были использованы для определения эффективности инициирования.

Результаты исследования полимеризации стирола и ММА под действием синтезированных пероксидов представлены в табл. 2. Как следует из табл. 2,  $f_{ин}$  полимеризации стирола для ПБ и МПБ выше, чем в случае ММА (при 353 К для стирола 0,7 для ММА 0,5). Для БПБ и ХПБ наблюдали обратную зависимость (при 353 К  $f_{ин}$  для стирола 0,3—0,5, для ММА 0,8—0,9).

Объяснение подобной зависимости может быть дано на основании учета полярного эффекта. По схеме  $Q-e$  Алфрея — Прайса сопряжение двойной связи мономера с заместителем у стирола и ММА мало отличается ( $Q_{стирола}=1,00$ ,  $Q_{ММА}=0,74$ ), в то время как полярность двойной связи у них отличается значительно ( $e_{стирола}=-0,80$ ,  $e_{ММА}=+0,40$ ). С другой стороны, первичные радикалы из ПБ и ее производных обладают некоторым частичным зарядом. При введении метильной группы в ПБ электронная плотность у реакционного центра возрастает, а в случае хлора и брома уменьшается. Поэтому реакция первичных радикалов со стиролом и ММА будет облегчаться или затрудняться вследствие электростатического притяжения или отталкивания. Галоидные производные ПБ будут более эффективными при полимеризации ММА, а электронодонорные заместители (метил) делают ПБ более эффективной при полимеризации стирола.

Синтез использованных пероксидов осуществляли, исходя из соответствующих кислот через стадию образования хлорангидридов. Идентификацию пероксидов проводили по ИК-спектрам и определению активного кислорода. Содержание основного продукта было не ниже 97%.

Термоллиз пероксидов в мономерах исследовали методом подометрии по видоизмененной методике Свейна [6], концентрация пероксидов составляла 0,02 моль/л, температура термоллиза 353 и 363 К. Кинетику полимеризации мономеров изучали дилатометрическим методом при 343, 353 и 363 К. Расчет константы скорости инициирования  $k_{ин}$  проводили по основному уравнению кинетики радикальной полимеризации. Эффективность инициирования определена из соотношения

$$k_{ин} = 2k_{разл}f_{ин}$$

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Волошановский И. С., Анисимов Ю. Н., Иванчев С. С. Ж. общ. химии, 1978, т. 48, № 10, с. 2364.
2. Антоновский В. Л. Органические перекисные инициаторы. М.: Химия, 1972, с. 378, 448.
3. Чернобай А. В., Земляченко Ж. Х. Высокмолек. соед. А, 1972, т. 14, № 8, с. 1695.
4. Багдасарьян Х. С., Боровкова В. А. Ж. физ. химии, 1961, т. 35, № 10, с. 2306.
5. Прайер У. Свободные радикалы. М.: Атомиздат, 1970, с. 118.
6. Карножицкий А. Органические перекиси. М.: Изд-во иностр. лит., 1961, с. 61, 154.

Одесский государственный  
университет им. И. И. Мечникова

Поступила в редакцию  
9.XI.1982