

## ЛИТЕРАТУРА

1. Разуваев Г. А., Додонов В. А., Иванова Ю. А. Докл. АН СССР, 1980, т. 25, № 1, с. 119.
2. Додонов В. А., Гришин Д. Ф., Черкасов В. К., Разуваев Г. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 451.
3. Davies A. G., Hook S. C. W. J. Chem. Soc. C, 1971, № 9, p. 1660.
4. Callengaert G., Soroos H., Hnida H. J. Amer. Chem. Soc., 1942, v. 64, № 2, p. 392.
5. Рeutov O. A., Белецкая И. П., Артамкина Г. А., Кашин А. Н. Реакции металлоорганических соединений как редокс-процессы. М.: Наука, 1981, с. 279.
6. Додонов В. А., Степовик Л. П., Софронова С. М., Гришин Д. Ф. Журн. орган. химии, 1983, т. 53, № 11, с. 2527.
7. Кочешков К. А., Скодинов А. И. Синтетические методы в области металлоорганических соединений сурьмы и висмута. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1947, с. 133.
8. Кочешков К. А., Скодинов А. П., Землянский Н. Н. Методы элементоорганической химии (сурьма, висмут). М.: Наука, 1976, с. 394.
9. Rieche A., Dahlman J. J. Ann., 1964, v. 675, № 1, p. 19.
10. Hahn W., Metzinger L. Makromolek. Chem., 1956, B, 21, № 2, S. 113.
11. Юрженко П. И., Литковец А. К. Докл. АН СССР, 1961, т. 136, № 6, с. 1361.
12. Торопцев А. М., Белгородский К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972, с. 161.
13. Мержанов А. Г., Абрамов В. Г., Абрамова А. Г. Журн. физ. химии, 1967, т. 41, № 2, с. 179.
14. Ткаченко Г. В., Холиковский П. М., Медведев С. С. Журн. физ. химии, 1951, т. 25, № 7, с. 823.
15. Шагенштейн А. И., Вырский Ю. П., Правикова Н. А., Алиханов П. П., Жданова К. И., Изюмников А. Л. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров. М.: Химия, 1964, с. 17.
16. Додонов В. А., Семенычева Л. Л., Горшкова М. Б. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 2, с. 101.
17. Ефимов Л. И. Тр. по химии и хим. технологии. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1959, вып. 1, с. 167.
18. Ефимов Л. И., Пузанова И. В., Светанина И. Е., Неводчикова Н. Е., Емельянов Д. Н. Пласт. массы, 1981, № 4, с. 8.
19. Додонов В. А., Гущин А. В., Гришин Д. Ф., Брилкина Т. Г. Журн. общ. химии, 1984, т. 54, № 1, с. 100.

Горьковский государственный университет  
им. Н. И. Лобачевского

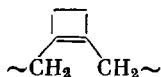
Поступила в редакцию  
12.XII.1984

УДК 541.64 : 547(315.2+538.141)

### РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1,2-ДИМЕТИЛЕНЦИКЛОБУТАНА С БУТАДИЕНОМ И СТИРОЛОМ

*Юрковецкий А. В., Коффман В. Л., Бондаренко Г. Н.,  
Табер А. М., Маковецкий К. Л.*

В работах [1-3] было установлено, что 1,2-диметиленциклогексан (ДМЦБ) полимеризуется по радикальному механизму, образуя полимеры с преимущественным (85-90 %, согласно [3]) содержанием 1,4-звеньев:



В литературе отсутствуют сведения о сополимеризации ДМЦБ с другими мономерами, кроме сообщения о получении сополимеров с изобутиленом под влиянием катионных катализаторов [4].

В настоящей работе приводятся результаты изучения сополимеризации ДМЦБ с бутадиеном и стиролом в присутствии свободорадикальных инициаторов.

Реакцию проводили в толуольном растворе ампульным методом при 80°. Инициатором служил ДАК (0,3 мол.% к сумме мономеров); концентрация мономеров составляла 5 моль/л. Процесс обрывали при конверсии мономеров менее 5%. Сополимеры выделяли из раствора осаждением метанолом, сдержавшим небольшие количества неозона Д, и сушили в вакууме при комнатной температуре в течение 24 ч. Все полученные сополимеры представляли собой очень вязкие масла с характеристическими вязкостями 0,2–0,4 дL/g (толуол, 25°). Их хранили в атмосфере аргона.

Состав сополимеров ДМЦБ с бутадиеном и стиролом определяли методом ИК-спектроскопии в пленках, которые отливали на оптических окнах NaCl из растворов в бензole. Толщину пленок подбирали таким образом, чтобы поглощение наиболее интенсивных аналитических полос не превышало 60%. В качестве аналитических полос использовали полосы поглощения неплоских деформационных колебаний 967 для бутадиена (1,4-*транс*-звено), 700 и 740 для стирола и 878 см<sup>-1</sup> для циклобутенового кольца. Мольные коэффициенты поглощения для соответствующих аналитических полос определяли в растворах гомополимеров в сероуглероде. Базовые линии проводили по плечам каждой из полос поглощения. Значения мольных коэффициентов (табл. 1) и надежность методики проверены на искусственных смесях гомополимеров, полученных радикальной полимеризацией. Для определения состава сополимеров использовали уравнения для сополимера с бутадиеном

$$[\text{ДМЦБ}] = \frac{D_{878}/K_{878}}{D_{878}/K_{878} + D_{967}/K_{967}} \cdot 100\% \quad (1)$$

и для сополимеров со стиролом

$$[\text{ДМЦБ}] = \frac{D_{878}/K_{878}}{D_{878}/K_{878} + D_{700}/K_{700}} \cdot 100\% \quad (2)$$

$$[\text{ДМЦБ}] = \frac{D_{878}/K_{878}}{D_{878}/K_{878} + D_{740}/K_{740}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где  $D$  – оптическая плотность,  $K_v$  – мольный коэффициент поглощения соответствующей полосы (для бутадиена – с учетом микроструктуры радикального полимера). Содержание звеньев ДМЦБ в сополимерах со стиролом, рассчитанное по уравнениям (2) и (3), хорошо совпадало.

Таблица 1

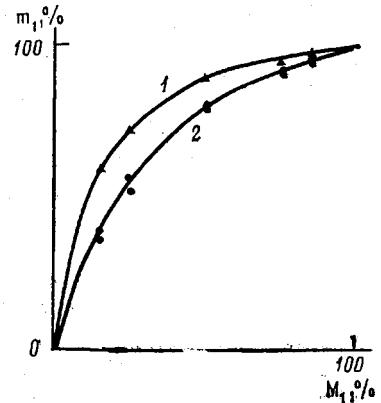
#### Мольные коэффициенты поглощения аналитических полос

| Тип звеньев                        | $v, \text{ см}^{-1}$ | $K_v, \text{ л/моль}\cdot\text{см}$ |
|------------------------------------|----------------------|-------------------------------------|
| 1,4-звено ДМЦБ                     | 878                  | 22,2                                |
| 1,4- <i>транс</i> -звено бутадиена | 967                  | 125                                 |
| Звено стирола                      | 700                  | 204                                 |
|                                    | 740                  | 54                                  |

Таблица 2

#### Константы сополимеризации ДМЦБ с бутадиеном и стиролом

| Пара мономеров  | Константы сополимеризации |                 |                     |                 |
|-----------------|---------------------------|-----------------|---------------------|-----------------|
|                 | по Файнеману – Россу      |                 | по Келену – Тюденшу |                 |
|                 | $r_1$                     | $r_2$           | $r_1$               | $r_2$           |
| ДМЦБ – бутадиен | $5,61 \pm 0,15$           | $0,08 \pm 0,06$ | $5,76 \pm 0,36$     | $0,1 \pm 0,05$  |
| ДМЦБ – стирол   | $3,34 \pm 0,11$           | $0,16 \pm 0,09$ | $3,6 \pm 0,16$      | $0,26 \pm 0,05$ |



Зависимость состава сополимеров ДМЦБ ( $M_1$ ) со стиролом (1) и с бутадиеном (2) от состава мономерной смеси

На рисунке приведена зависимость состава сополимеров ДМЦБ со стиrolом (кривая 1) и бутадиеном (кривая 2) от состава смеси мономеров. Константы сополимеризации для пар ДМЦБ — бутадиен и ДМЦБ — стиrol, рассчитанные методом наименьших квадратов по уравнениям Файнемана — Росса и Келена — Тюдеша для 85%-ного доверительного интервала, приведены в табл. 2. Можно видеть, что значения констант сополимеризации, полученные двумя различными методами, довольно хорошо совпадают (значения  $r_2$  в обоих случаях более достоверны при расчете по методу Келена — Тюдеша [5]). Значения констант показывают, что при радикальной сополимеризации ДМЦБ является значительно более активным сомономером, чем бутадиен и стиrol.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Blomquist A. T., Verdol J. A. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, № 7, p. 1806.
2. Хитров А. П. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ВНИИНЕФТЕХИМ, 1963. 190 с.
3. Голенко Т. Г., Бондаренко Г. Н., Маковецкий К. Д., Долгоплоск Б. А., Юрковецкий А. В., Табер А. М., Калечиц И. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, № 10, с. 2296.
4. Tsao J.-H., Lenz R. W. J. Polymer. Sci. Polymer. Chem. Ed., 1979, v. 17, № 2, p. 331.
5. Kelen T., Tüdös F. J. Macromolec. Sci. Chem., 1975, v. 9, № 1, p. 1.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию  
12.XII.1984

УДК 541.64 : 539.3

#### КИНЕТИКА ЗАРОЖДЕНИЯ МИКРОТРЕЩИН В СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ ПРИ ИХ ДЕФОРМАЦИИ С ПОСТОЯННОЙ СКОРОСТЬЮ В АДСОРБИОННО-АКТИВНЫХ СРЕДАХ

Луковкин Г. М., Пазухина Л. Ю., Ярышева Л. М.,  
Волынский А. Л., Козлоб П. В., Бакеев Н. Ф.,  
Кабанов В. А.

В работе [1] было показано, что условия зарождения микротрешины в полимере определяются критерием гриффитовского типа  $\sigma^2 \geq \frac{4E\gamma}{r}$ ,

где  $\sigma$  — напряжение в образце,  $E$  — модуль упругости,  $\gamma$  — поверхностная энергия на границе полимер — адсорбционно-активная среда и  $r$  — эффективный размер поверхностного дефекта. Если известна функция распределения поверхностных дефектов по размерам  $\phi(r)$ , то полное число микротрещин, зародившихся при уровне напряжения  $\sigma$ , определяется выражением

$$n(r(\sigma)) = \int_{r(\sigma)}^{\infty} \phi(r) dr, \quad (1)$$

где  $r(\sigma)$  — минимальный размер поверхностного дефекта, удовлетворяющий при данном  $\sigma$  критерию зарождения. Найденная экспериментально и рассчитанная теоретически с помощью решения обратной задачи по уравнению (1) функция распределения  $\phi(r)$  для ПЭТФ имеет вид

$$\phi(r) = \frac{N}{2r_0^2} re^{-r^2/2r_0^2}, \quad \text{где } N \text{ — нормировочная константа и } r_0 \approx 0,2 \text{ мкм.}$$