

рокристаллической целлюлозами свидетельствует о том, что основной процесс активации целлюлозы инклюидированием протекает в аморфной части хлопкового волокна и на высокоразвитой поверхности микрокристаллической целлюлозы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Папков С. П., Файнберг Э. З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М.: Химия, 1976. 231 с.
2. Кленкова Н. И. Структура и реакционная способность целлюлозы. Л.: Наука, 1976. 367 с.
3. Цветков В. Г. В кн.: Методы исследования целлюлозы/Под ред. Карливана В. П. Рига: Зинатне, 1981.
4. Папков С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1971. 372 с.

Научно-производственное объединение
«Химволокно»

Поступила в редакцию
31.V.1984

УДК 541.64 : 547.39

ТРЕТ-БУТИЛПЕРОКСИАЛКИЛ(АРИЛ)ОКСИАЛКИЛЕНОКСИ- АЛКИЛКАРБОНАТЫ — ИНИЦИATORЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

*Фомин В. А., Радбиль Т. И., Сорокина Г. Н.,
Штаркман Б. П.*

В отличие от симметричных пероксидикарбонатов, широко используемых в качестве инициаторов полимеризации виниловых мономеров [1–3], алкилмоноперкарбонаты изучены в меньшей степени [4, 5]. Это обусловлено тем, что моноэфиры перугольной кислоты могут служить активными источниками свободных радикалов в температурном интервале, близком к области использования перэфирированных карбоновых кислот.

Цель настоящей работы — исследование инициирующей способности нового ряда трет-бутилпероксиалкил(арил)оксиалкиленоксиалкилкарбонатов (I—IV) в процессе полимеризации MMA, а также определение некоторых свойств образующегося ПММА.

Исходные перкарбонаты I—IV синтезировали взаимодействием соответствующих алкил(арил)оксиалкиленоксиалкилхлорформиатов с трет-бутилгидропероксидом в среде органического растворителя в присутствии основания. Значения n_D^{20} , ММ и содержание активного кислорода $[O]_a$ в исследуемых пероксидах удовлетворительно совпадали с литературными данными [6]. Трет-бутилпероксиметоксиэтоксистеилькарбонат (I): $n_D^{20} 1,4256$, $[O]_a=6,73\%$, $M=234$; трет-бутилпероксифенилоксистеилькарбонат (II): $n_D^{20} 1,4861$, $[O]_a=5,24\%$, $M=288$; трет-бутилпероксибензилоксистеоксистеилькарбонат (III): $n_D^{20} 1,4809$, $[O]_a=5,14\%$, $M=307$; трет-бутилпероксибензилоксиизопропоксизопропилякарбонат (IV): $n_D^{20} 1,4838$, $[O]_a=4,68\%$, $M=333$. Периоды полураспада $\tau_{1/2}$ пероксидов I—IV измеряли в приборе, позволяющем отбирать пробы в токе аргона. Специально очищенный хлорбензол перед применением дополнительно перегоняли. Анализ пероксидов проводили иодометрическим методом.

Кинетику полимеризации MMA изучали термометрическим методом в стеклянных ампулах с внешним диаметром 5 мм в атмосфере аргона; навеска исследуемого вещества 0,1–0,2 г. Чистота MMA 99,98%. Расчет начальной скорости полимеризации и констант скорости инициирования проводили при 2–3%-ной конверсии мономера [7]. ММ полимера определяли вискозиметрическим методом в хлороформе при 25° и рассчитывали по формуле $[\eta]=4,8 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,8}$.

Одним из основных показателей, характеризующих активность пероксидов в качестве инициатора полимеризации, является значение периода полураспада. Величины $\tau_{1/2}$ моноперкарбонатов I—IV в хлорбензоле при исходной концентрации 0,01 моль/л при 120° соответственно равны 93,

98, 95 и 83 мин. Последнее указывает на определенную зависимость периода полураспада исследуемых пероксидов от структуры органических фрагментов карбонатной части, в особенности для соединения IV. Следовало ожидать соответствующего влияния $\tau_{1/2}$ и на значения начальной скорости инициирования при полимеризации MMA в присутствии соединений I—IV.

Результаты исследования полимеризации MMA при 90—130° и исходной концентрации инициатора 0,01 моль/л, приведенные в таблице, пока-

Кинетические параметры полимеризации MMA, инициированной моноперкарбонатами I—IV

Пероксид	Формула	T°	$v_H \cdot 10^3$, моль/л·с	$k_i \cdot 10^4$, с ⁻¹	E_i , кДж/моль	E_P , кДж/моль
I	$\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\overset{\parallel}{\text{O}}\text{OCOOCH}_3$	90	0,82	0,03	164,7	97,6
		100	1,06	0,16		
		110	3,12	1,58		
		120	7,29	6,28		
		130	9,68	8,78		
II	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\overset{\parallel}{\text{O}}\text{OCOOCH}_3$	95	0,76	0,22	156,7	94,3
		110	3,64	2,63		
		120	4,82	3,38		
		130	6,55	4,75		
III	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\overset{\parallel}{\text{O}}\text{OCOOCH}_3$	90	1,40	0,78	157,1	87,5
		100	3,75	4,03		
		120	6,56	8,99		
		130	8,89	10,9		
IV	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH})_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{OCOOCH}_3}}$	95	0,38	0,06	165,9	85,2
		110	1,70	0,65		
		120	4,37	3,16		
		130	6,75	5,75		

зывают, что начальные скорости полимеризации примерно равны, но пероксанты I и III — более активные инициаторы по сравнению с перэфирами II и IV. Наблюдаемое несоответствие скоростей полимеризации значениям $\tau_{1/2}$ обусловлено рядом причин. Высокую скорость распада пероксида IV в хлорбензоле можно объяснить структурными особенностями молекулы инициатора, содержащей подвижный атом водорода в изопропилевом фрагменте, который легко взаимодействует с имеющимися в системе аллокси- и карбонатоксирадикалами. Последнее приводит к образованию углеродцентрированных свободных радикалов, способных атаковать исходный моноперкарбонат и вызывать индуцированный его распад. При гомолизе указанного моноперкарбоната в процессе полимеризации MMA индуцированное разложение его исключается, что было доказано дополнительными опытами по изучению скоростей термического распада соединений I—IV в присутствии 0,1 моль/л MMA в хлорбензоле. Полученные значения $\tau_{1/2}$ при 120° для исследуемых пероксидов 137—142 мин. Таким образом, все соединения при исключении вторичных эффектов генерируют свободные радикалы с примерно одинаковой скоростью. Что касается более низкого значения начальной скорости полимеризации MMA в присутствии пероксида II, то причиной этого являются микропримеси фенола, от которого не удается освободиться при получении пероксида.

Наблюдаемое снижение начальной скорости полимеризации в случае пероксида IV по сравнению с инициаторами I и III, вероятно, обусловлено образованием менее активного вторичного изопропилкарбонатного радикала в отличие от первичных, возникающих при гомолизе моноперкарбонатов I и III.

Начальные скорости инициирования пероксидов I—IV довольно близки, что указывает на незначительное влияние структуры радикала у диэтилен(пропилен)гликолевого остатка на свойства исследуемых моноперкарбонатов.

Порядок по инициатору при использовании пероксидов I—IV составляет 0,50—0,55 при концентрации 0,005—0,015 моль/л, что свидетельствует о бимолекулярном обрыве радикальной цепи в процессе полимеризации.

Кинетические кривые полимеризации MMA в присутствии пероксида I

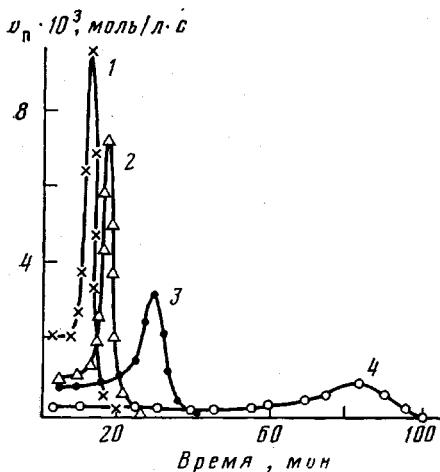


Рис. 1

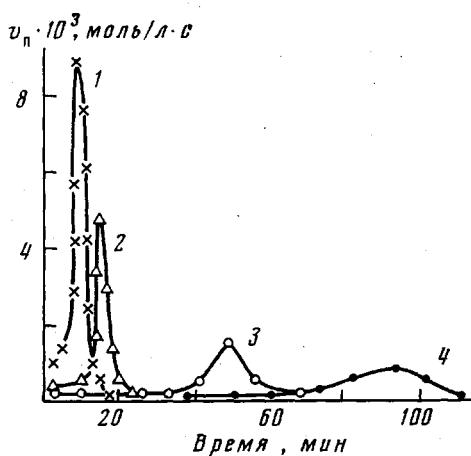


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации MMA, инициированной пероксидом I, при 130 (1), 120 (2), 110 (3) и 90° (4). [I] = $1,09 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации MMA, инициированной трет-бутилпербензоатом ($1,16 \cdot 10^{-2}$ моль/л), при 130 (1), 120 (2), 100 (3) и 90° (4)

Рис. 3. Зависимость молекулярной массы ПММА от конверсии при 90 (I—IV) и 130° (I'—IV') в присутствии пероксидов I—IV'

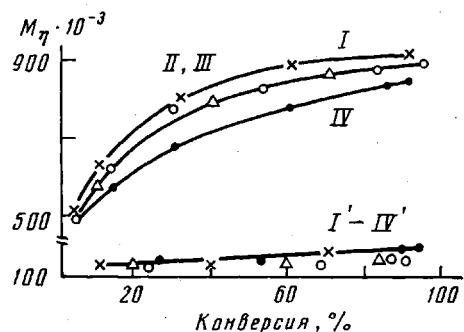


Рис. 3

при различных температурах представлены на рис. 1. Из кинетических кривых рассчитаны константы инициирования и кажущиеся энергии активации процесса полимеризации MMA в присутствии пероксидов I—IV (таблица).

Увеличение максимальной скорости (гель-эффект) с повышением температуры в интервале 90—130° наблюдается для всех изученных пероксидов и аналогично увеличению скорости полимеризации в присутствии трет-бутилпербензоата (рис. 2).

Важным показателем при изучении новых инициаторов наряду с кинетическими характеристиками полимеризации является значение ММ образующегося ПММА. С целью выявления возможного влияния структуры

пероксидов I—IV на молекулярную массу полимеризацию мономера специально проводили в условиях, близких к условиям исследования кинетики процесса. ММ определяли при различных степенях конверсии при 90 и 130°. Наблюдаемое отклонение от прямолинейной зависимости ММ от степени конверсии (рис. 3) при 90°, вероятно, объясняется менее выраженным гель-эффектом в процессе полимеризации MMA при данной температуре по сравнению с 130°. Однако необходимо отметить, что и при высоких скоростях полимеризации при 130° образуется ПММА с $M=1,3 \cdot 10^5$ — $2 \cdot 10^5$, что дает возможность получать изделия с высокими физико-механическими показателями.

Таким образом, трет-бутилпероксиалкил(арил)оксиалкиленоксиалкилкарбонаты являются активными источниками свободных радикалов при 90—130° и могут использоваться в качестве эффективных инициаторов, особенно при разработке непрерывных процессов полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yamada M., Kitagawa K., Komi T. Chem. Abstrs, 1971, v. 75, № 26, 152196e.
2. Овчинникова Ю. И., Дьячков А. И., Фомин В. А., Радбиль Т. И., Зубов В. П. Высокомолек. соед. Б., 1984, т. 26, № 1, с. 76.
3. Титова В. А., Зегельман В. И., Пессина А. Я., Попов В. А., Борт Д. Н. Высокомолек. соед. А., 1982, т. 24, № 6, с. 1207.
4. Воронкова И. А., Радбиль Т. И., Михалев Н. А., Штаркман Б. П., Фомин В. А., Этлис В. С. Заявка 2702 697 (ФРГ).—Опубл. в Chem. Abstracts, 1978, v. 89, № 18, 147399 h.
5. Dietrich T., Rätzsch M., Claassen H. Plaste und Kautschuk, 1982, B. 29, № 6, S. 325.
6. Фомин В. А., Этлис В. С., Александрова З. И., Иванова Н. Н. Журн. органич. химии, 1984, т. 20, № 2, с. 282.
7. Фомин В. А., Радбиль Т. И., Этлис В. С., Штаркман Б. П. Высокомолек. соед. Б., 1980, т. 22, № 5, с. 330.

Поступила в редакцию
31.V.1984

УДК 541.64 : 537.2 : 539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА В МЕХАНИЧЕСКИ НАПРЯЖЕННОМ СОСТОЯНИИ

Багиров М. А., Аббасов Т. Ф., Керимов Ф. Ш.

Влияние механической нагрузки и различных добавок на изменение электрофизических свойств полимерных материалов исследовано во многих работах. Однако изменение электрофизических свойств модифицированных полимерных пленок при наличии механической нагрузки изучено недостаточно. Кроме того, имеющиеся экспериментальные данные не отражают полностью влияния всех факторов, которые обусловливают пробой полимерной изоляции в условиях реальной эксплуатации и тем более не учитывают влияния их комплексного воздействия.

Цель данной работы — изучение действия механических нагрузок на изменение времени жизни τ (времени, прошедшего с момента подачи электрического напряжения на образец до пробоя) пленок исходного и модифицированного ПЭ низкой плотности (ПЭНП).

Для испытаний были взяты образцы пленки исходного ПЭНП (I) и оптимальной модификации ПЭНП, содержащей 0,05 вес.% фталевого ангидрида (II) [1]. Определение времени жизни пленки под механической нагрузкой проводили на разрывной машине для малогабаритных образцов [2].