

# КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ МОНОНИТРИЛОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

*Г. Н. Фрейдлин, К. А. Солов*

Синтезированные и описанные нами виниловые эфиры мононитрилов дикарбоновых кислот (ВН) [1] по аналогии с виниловыми эфирамиmono-алкиловых эфиров дикарбоновых кислот [2] могут быть использованы для получения внутренне пластифицированных сополимеров. Гомополимеры ВН, обладая протоноакцепторными свойствами, могут быть использованы в качестве сорбентов, как это было показано для полимеров виниловых эфиров замещенных моноамидов дикарбоновых кислот [3].

В связи с этим нами была исследована кинетика полимеризации винилмононитрилладипата (ВНА), винилмононитрилазелайната (ВНАЗ) и винилмононитрилсебацината (ВНС).

Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом [4, 5]. Исследовали зависимость скорости полимеризации от концентрации перекиси бензола (ПБ) и мономера при 70, 80, 90 и 95°. Концентрацию ПБ изменяли от  $0,21 \cdot 10^{-2}$  до  $3,51 \cdot 10^{-2}$  моль/л, а концентрацию мономера — от 2,4 до 5,17 моль/л. В качестве растворителя использовали этилацетат.

Зависимость скорости полимеризации  $v$  от концентрации мономера  $[M]$  представлена в табл. 1.

Из зависимости  $\lg v$  от  $\lg [ПБ]$  и мономера определен порядок реакции по инициатору — 0,5 и мономеру — 1,7.

Таблица 1  
Влияние концентрации мономера на скорость полимеризации ВН, 70°

ВНА; $[ПБ] = 2,05 \cdot 10^{-2}$ , моль/л		ВНАЗ; $[ПБ] = 1,65 \cdot 10^{-2}$ , моль/л		ВНС *, $(ПБ = 1,24 \cdot 10^{-2}$ , моль/л)	
$[M]$ , моль/л	$v \cdot 10^4$ , моль/л·сек	$[M]$ , моль/л	$v \cdot 10^4$ , моль/л·сек	$[M]$ , моль/л	$v \cdot 10^4$ , моль/л·сек
5,17	7,25	3,96	5,50	4,20	3,63
4,48	5,80	3,40	3,20	4,00	3,12
3,80	3,25	2,90	2,00	3,76	2,70
3,12	1,50	2,40	0,98	3,56	2,50

\* Температура 80°.

Таблица 2

## Кинетические константы полимеризации ВН

Мономер	$k_p/k_0^{0,5}$ , $\lambda \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-0,5}$				$E_p - 0,5E_a$ , ккал/моль	$E_a$ , ккал/моль	$\frac{k_M^*}{k_p} \cdot 10^3$
	70°	80°	90°	95°			
ВНА	0,038	0,047	0,054	—	3,6	18,5	5,80
ВНАЗ	0,157	0,269	0,388	—	7,2	22,0	3,50
ВНС	0,157	0,157	0,293	0,482	9,2	24,0	2,85

\*  $k_M$  — константа скорости передачи цепи через мономер.

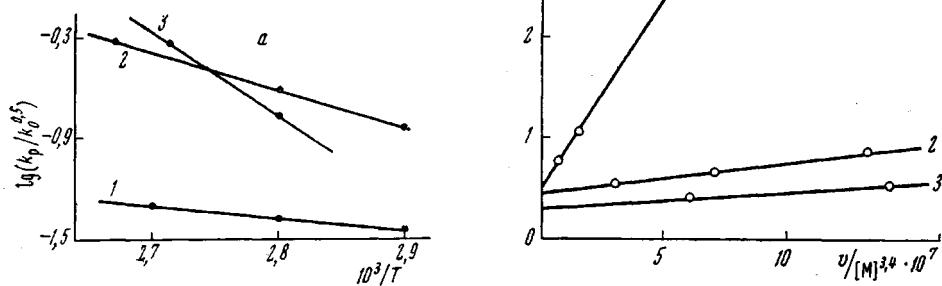
Найденные порядки реакции по инициатору и мономеру, а также идентичный характер участия мономера и растворителя в реакциях передачи цепи [6] позволяют применить для описания скорости полимеризации ВН следующее уравнение:

$$v = k_i^{0.5} (k_p/k_0^{0.5}) [I]^{0.5} [M]^{1.7},$$

где  $k_i$ ,  $k_p$  и  $k_0$  — константы инициирования, роста и обрыва соответственно.

Пользуясь приведенным уравнением и данными о скоростях полимеризации при разных температурах, рассчитана величина  $k_p/k_0^{0.5}$ . Соответствующая этим константам энергия активации найдена из аррениусовской зависимости  $\lg(k_p/k_0^{0.5})$  от обратного значения температуры (рисунок, а). Наблюдаемые константы скорости полимеризации для всех ВН описываются кинетическим уравнением второго порядка. Кинетические константы полимеризации мономеров приведены в табл. 2.

Установленный высокий порядок по мономеру, видимо, связан с участием мономера в реакции передачи



Зависимость  $\lg(k_p/k_0^{0.5})$  от  $1/T$  (а) и  $1/P$  от скорости полимеризации (б):  
1 — ВНА, 2 — ВНАЗ, 3 — ВНС

цепи. Последнее подтверждается данными по зависимости от скорости реакции степени полимеризации  $P$  (рисунок, б), которую определяли по характеристической вязкости поливинилового спирта, полученного омылением полимеров ВН, синтезированных при разной концентрации ПБ.

Как видно из табл. 2, в ряду ВН величина  $k_i/k_p$  понижается, в то время как  $k_0/k_p^2$  возрастает. Наблюдаемые зависимости могут быть объяснены тем, что при общем увеличении скорости обрыва цепей возрастает доля обрыва за счет реакций рекомбинации и диспропорционирования при одновременном снижении скорости реакции передачи цепи через мономер. По-видимому, передача цепи через мономер осуществляется за счет отрыва водородного атома у  $\alpha$ -метиленовой группы. В этом случае наблюдаемое в ряду ВН уменьшение способности к передаче цепи через мономер связано с уменьшением активности соответствующих полимерных радикалов.

Сравнение ВН с ранее исследованными винилалкиловыми эфирами дикарбоновых кислот [4] и виниловыми эфирами замещенных моноамидов глутаровой кислоты [5], содержащими одинаковое число атомов углерода, показывает, что введение в молекулу дикарбоновой кислоты нитрильной группы способствует увеличению полимеризационной способности мономеров. Так, ВНА имеет энергию активации полимеризации 18,5, винилметилглутарат с тем же числом атомов углерода — 21,0, ВНС — 24,0, а винилметилазелайнат — 27,0 ккал / моль.

Полимеры, полученные из ВН, представляют собой каучукоподобную аморфную массу. При полимеризации в блоке и степени превращения выше 70% получаются нерастворимые полимеры, а при полимеризации в растворителе — растворимые полимеры.

## Экспериментальная часть

ВН очищали многократной фракционной перегонкой в вакууме.

ПБ переосаждали из хлороформа этанолом и хранили под этанолом. Перед употреблением сушили в вакууме.

Этилацетат использовали специально очищенный, перегнанный в атмосфере азота с т. кип. 75—76°.

## Выходы

1. Изучена кинетика полимеризации и полимеризационная способность трех новых мономеров — виниловых эфиров мононитрилов дикарбоновых кислот.

2. Показано, что виниловые эфиры мононитрилов дикарбоновых кислот являются более активными мономерами, чем виниловые эфиры моноамидов и винилалкиловые эфиры дикарбоновых кислот.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт мономеров

Поступила в редакцию  
24 IV 1971

## ЛИТЕРАТУРА

- Г. Н. Фрейдлин, Н. В. Фомина, Авт. свид. 205005, 1963; Бюлл. изобретений 1967, № 23.
- Г. Н. Фрейдлин, И. Д. Гордонов, З. И. Эйффель, М. Н. Адамова, Авт. свид. 169784, 1963; Бюлл. изобретений 1965, № 7.
- Г. Н. Фрейдлин, Л. И. Воронова, В. И. Бушинский, Ж. прикл. химии, 41, 1570, 1968.
- Г. Н. Фрейдлин, К. А. Солов, Высокомолек. соед., 7, 1060, 1965; 8, 1151, 1966; А10, 521, 1968.
- Г. Н. Фрейдлин, К. А. Солов, Укр. химич. ж., 35, 1102, 1969.
- С. Б. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, т. 1, Изд-во АН СССР., 1960, стр. 108.

---

УДК 541.64:539:547.313.2

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТОВ СЕДИМЕНТАЦИИ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ ЛИНЕЙНЫХ И РАЗВЕТВЛЕННЫХ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛАЦЕТАТА С ЭТИЛЕНОМ

**В. М. Беляев, В. П. Будтов, С. Я. Френкель**

Концентрационная зависимость коэффициента седиментации  $S$  в разбавленных растворах линейных полимеров исследовалась достаточно подробно [1]. Однако практически отсутствуют работы, в которых изучалась зависимость  $S$  от концентрации  $c$  в растворах разветвленных макромолекул, а также сополимеров различного состава.

## Экспериментальная часть

Седиментацию в растворах поливинилацетата (ПВА) и сополимеров этилена с винилацетатом (СЭВА) изучали с помощью ультрацентрифуги Г-110, снабженной оптикой Фильпotta — Свенсона. Скорость вращения ротора  $\omega = 42\ 800\ об/мин$  (центробежное ускорение 130 000  $g$ ). Измерение коэффициентов седиментации проводили в ацетоне при  $20 \pm 0,5^\circ$ .