

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. К и, Сб. Новейшие методы исследования полимеров, изд-во «Мир», 1966, стр. 335.
2. А. Ч а р л з б и, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 208, 210.
3. Г. П. У шак о в, Ю. С. Л а з у р к и н, Симпозиум по радиационной химии полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 52.
4. Ю. К. Г од о в с к и й, Сб. Успехи химии и физики полимеров, изд-во «Химия», 1970, стр. 180.

УДК 541.64:678.743

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛФТОРИДА В ПРИСУТСТВИИ ДИИЗОПРОПИЛПЕРОКСИДИКАРБОНАТА

*Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, А. Х. Гафуров,
В. Г. Колядин*

Пероксидикарбонаты позволяют проводить полимеризацию при комнатных температурах, что очень существенно для полимеризации такого низкокипящего мономера, как винилфторид (ВФ).

В данной работе приводятся результаты изучения полимеризации ВФ в массе и растворе гептана в присутствии диизопропилпероксидикарбоната (ДИПДК).

Экспериментальная часть

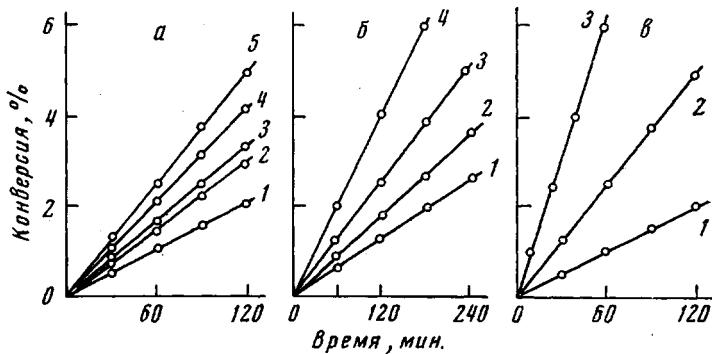
ВФ синтезировали и очищали по методике, описанной в [1]. Согласно данным хроматографического анализа, содержание примесей в нем составляло: ацетилена не более 10^{-5} , дифторэтана не более 10^{-4} вес. %. ДИПДК синтезировали по методике, описанной в [2]. Содержание активного кислорода составляло 7,5 %. Гептан очищали по методике, описанной в [3]. Кинетику полимеризации исследовали в отсутствие воздуха дилатометрическим методом до 5–6 % конверсии мономера; до глубоких конверсий полимеризацию проводили в стеклянных ампулах.

Молекулярные веса полимеров определяли по характеристической вязкости в диметилформамиде по уравнению $[\eta] = 6,52 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,80}$ [4].

Результаты и их обсуждение

На рисунке приведены кинетические кривые полимеризации ВФ.

Видно, что с увеличением концентрации инициатора и мономера и повышением температуры скорость полимеризации возрастает. Логарифмические зависимости скорости полимеризации от концентрации инициа-



Зависимость кинетики полимеризации ВФ от концентрации ДИПДК (а); ВФ (б) и температуры (в):

а — [ДИПДК]: 1 — 0,28; 2 — 0,45; 3 — 0,54; 4 — 0,83; 5 — 0,98 вес.% от веса ВФ; б — [ВФ]: 1 — 3,07; 2 — 4,60; 3 — 6,11; 4 — 9,20 моль/л; [ДИПДК] = 0,98 вес.% от веса ВФ; в — полимеризация в массе при 20 (1), 30 (2) и 40° (3); [ДИПДК] = 0,98 % от веса ВФ

тора I и мономера М имеют прямолинейный характер и описываются следующими уравнениями: в массе $v = k[I]^{0,58}$; в растворе гептана $v = k[I]^{0,60} \cdot [M]^{1,10}$.

В интервале 20–40° с повышением температуры скорость полимеризации возрастает от 1,07 до 6,32% / час. Величина суммарной энергии активации, вычисленная по уравнению Аррениуса из начальных скоростей полимеризации ВФ в массе, равна 16,9 ккал/моль.

При полимеризации в массе конверсия при 40° достигает 90%, в растворе гептана при концентрации ВФ 6,1 моль/л – 40%.

Молекулярные веса и плотность поли-ВФ

Условия полимеризации	Температура полимеризации, °C	Плотность, г/см³	Молекулярный вес	Условия полимеризации	Температура полимеризации, °C	Плотность, г/см³	Молекулярный вес
В массе	30	1,3975	358 600	В массе В гептане	50	1,3945	64 700
	40	1,3960	125 100		20	1,3615	44 300

С целью изучения характера взаимодействия поли-ВФ с органическими растворителями нами была изучена набухаемость синтезированного полимера в таких растворителях, как четыреххлористый углерод, диметилформамид, диоксан, циклогексанон и гептан. При 30° степень набухания в четыреххлористом углероде выше, чем в диоксане; в гептане и хлороформе поли-ВФ не набухает.

Поли-ВФ растворяется в диметилформамиде и циклогексаноне при нагревании.

Данные по молекулярным весам и плотности полученных образцов поли-ВФ (последние определяли методом градиентной колонки в смеси хлороформ – гептан при 30°) приведены в таблице.

Как видно из таблицы, с увеличением температуры полимеризации уменьшается и молекулярный вес и плотность поли-ВФ.

Выводы

1. Изучена кинетика полимеризации винилфторида (ВФ) в массе и растворе гептана в присутствии дизопропилпероксидикарбоната. Порядок реакции по инициатору равен 0,58, по мономеру – 1,10. Суммарная энергия активации реакции полимеризации составляет 16,9 ккал/моль.

2. Проведена полимеризация ВФ до глубоких степеней превращения. Максимальный выход полимера при 40° составляет 90% в массе и 40% – в гептане.

3. Исследованы набухаемость и плотность поли-ВФ и определены молекулярные веса синтезированных образцов полимера.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
24 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

- Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, Г. С. Дорджин, А. А. Патенко, М. К. Асамов, Авт. свид. 174622, 1964; Бюлл. изобретений, 1965, № 8, 117.
- F. Strain, H. Rudolf, J. Amer. Chem. Soc., 72, 1254, 1950.
- А. Вайсбергер, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
- M. L. Wallach, M. A. Kabayama, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2667, 1966.