

7. В. А. Каргин, А. А. Эфендиев, З. Я. Берестнева, Докл. АН СССР, 155, 1401, 1964.
 8. А. А. Эфендиев, Азерб. химич. ж., 14, 97, 1972.
 9. Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Л. С. Федорова, Высокомолек. соед., 1, 367, 1959.
 10. Г. Шарло, Методы аналитической химии, «Химия», 1965.
 11. Справочник химика, «Химия», 1971, т. I, II.
-

УДК 541.64:542(952+61)

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ В ВЯЗКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

И. С. Спирин, В. Е. Ложкин

Литературные данные последних лет [1–4] свидетельствуют об огромном интересе, проявляемом к синтезу так называемых полимер-полиолов [5], используемых для получения пенополиуретанов (ППУ). Однако работы, посвященные синтезу полимер-полиолов и ППУ на их основе, не содержат кинетических исследований процесса полимеризации винильных мономеров в этих системах, отличающихся высокими вязкостями.

Большинство исследований процесса радикальной полимеризации до глубоких степеней превращения относятся главным образом к полимеризации винильных мономеров в масце [6]. В связи с тем, что полимеризация в этом случае начинается при вязкостях, равных вязкости мономера, т. е. $\sim 1,5$ cпуз при 25° , используя обычные методы обработки кинетических кривых по начальным скоростям полимеризации, трудно проследить влияние вязкости на процесс полимеризации. Поэтому представлялось интересным исследовать процесс полимеризации винильных мономеров в растворителях с вязкостями, превосходящими вязкость мономеров.

В данной работе излагаются результаты изучения некоторых кинетических закономерностей полимеризации 2-метил-5-винилпиридина (МВП) и β -(N, N'-диметиламино) этилметакрилата (ДМАЭМА), инициированной динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК). В качестве растворителей были взяты этиленгликоль (ЭГ) и простые полиэфиры.

Использовали свежеперегнанный ДМАЭМА (т. кип. $65,8^\circ/8$ tor, n_D^{20} 1,4395), фракцию МВП с т. кип. $75^\circ/15$ tor; ДАК трижды последовательно перекристаллизовывали из спирта, ацетона и бензола. Простые полиэфиры – поликапропилениновый пентол (ПП) и триол (ПТ) имели вязкости при 25° 3180 и 315 спуз соответственно. ЭГ – квалификации ч.д.а. использовали без дополнительной очистки (вязкость 17 спуз при 25°).

Обработку кинетических кривых, полученных при полимеризации мономеров до степени превращения 20% и выше, проводили по начальным скоростям реакции, [7]. Мономеры полимеризовали в термостатированной ($\pm 0,1^\circ$) стеклянной колбе, снабженной мешалкой, холодильником и термометром, в токе аргона. Предварительно раствор мономера продували аргоном и нагревали до температуры полимеризации, после чего вносили инициатор. Для предотвращения значительного снижения температуры, неизбежного при введении инициатора в виде раствора, ДАК вносили в реакционный сосуд в виде тонкого порошка. Как показали микроскопические исследования, для растворения порошкообразного ДАК в реакционной массе при условиях эксперимента требуется не более 15 сек. Отобранные пробы быстро охлаждали и анализировали на содержание остаточных двойных связей методом бромометрического титрования. Порядок реакций n по мономеру рассчитывали по преобразованной формуле [8] $n = \Delta \lg v_0 / \Delta \lg [M]_0$, где $\Delta \lg v_0$ – разность логарифмов начальных скоростей реакции; $\Delta \lg [M]_0$ – разность логарифмов начальных концентраций мономеров.

Среднеквадратичное отклонение эксперимента составляло 0,146; относительная ошибка – 2,2%.

Из таблицы видно, что порядок реакции по мономерам увеличивается с увеличением вязкости растворителя. Следует также отметить, что МВП полимеризуется со значительно более высокой скоростью, чем ДМАЭМА. По-видимому, это связано со снижением константы скорости обрыва цепей по мере увеличения вязкости системы вследствие чего, как известно, общая скорость полимеризации возрастает.

Зависимость скорости полимеризации ДМАЭМА и МВП от концентрации мономера и вязкости растворителя (80°; ДАК = $4,88 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

Раство- ритель	ДМАЭМА		МВП		$\Delta \lg v_0 / \Delta \lg [M]_0$	
	[M] ₀ , моль/л	$v_0 \cdot 10^{-3}$, моль/л·сек	[M] ₀ , моль/л	$v_0 \cdot 10^{-3}$, моль/л·сек	ДМАЭМА	МВП
ЭГ	1,28	4,4	1,68	4,3	1,0	1,1
	0,32	1,1	0,42	1,0		
ПТ	1,28	4,8	1,68	8,1	1,2	1,3
	0,32	0,9	0,42	1,3		
ПП	1,28	5,3	1,68	11,2	1,2	1,5
	0,32	1,0	0,42	1,4		

Дополнительные исследования вязкости растворов ПМВП и ПДМАЭМА с концентрациями, эквивалентными концентрациям мономеров, приведенным в таблице, показали, что вязкости растворов при переходе от низких концентраций к высоким в ряду ЭГ → ПП увеличиваются в 10–100 раз. Такое же изменение вязкости отмечено и при переходе от ДМАЭМА к МВП, тогда как при низких концентрациях МВП и ДМАЭМА вязкость растворов менялась в пределах одного порядка.

Порядок реакции по инициатору для ДМАЭМА и для МВП, как и в невязких средах, равен 0,5. Общая кажущаяся энергия активации для ДМАЭМА равна 16,7, для МВП – 17,9 ккал/моль.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
28 IX 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Бельг. пат. 625351, 1963.
2. Пат. США 3304273, 1967.
3. Англ. пат. 1160115, 1969.
4. F. E. Critchfield, J. V. Koleske, D. C. Priest, Rubber Chem. and Technol., 45, 1467, 1972.
5. W. C. Kuryla, F. E. Critchfield, Z. U. Platt, P. Stamberger, J. Cellular. Plast., 2, 84, 1966.
6. Г. П. Гладышев, С. Р. Рафиков, Успехи химии, 35, 918, 1966.
7. А. В. Хачатурьянц, Высокомолек. соед., Б12, 723, 1971.
8. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1962, стр. 185.

УДК 541 (64+127):668.474:547.55

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА С ФЕНИЛИЗОЦИАНАТОМ

**И. Ю. Берзина, Л. А. Бакало, Т. Э. Липатова,
Л. Н. Можейко, В. Н. Сергеева**

С точки зрения практического использования лигнина – многотоннажного побочного продукта целлюлозно-бумажной и гидролизной промышленности – большой интерес представляют продукты взаимодействия его с изоцианатами, обладающие рядом ценных свойств [1].