

Полученные данные позволяют также оценить степень деструкции в ходе измерения периодов индукции — весьма распространенного метода оценки термоокислительной стабильности полимеров и эффективности антиоксидантов [6]. В изученных условиях уменьшение M_w в 2 раза происходило за время около $1/4$ интегрального периода индукции t_0 . Это соответствует поглощению 0,1 моля O_2 на 1 кг ПЭНП. В обычно используемых установках (диаметр ампулы ~ 1 см) павеска полимеров, которая будет подвергаться окислению с учетом диффузионных затруднений (толщина слоя $l_{\text{диф}} \sim 40$ мкм), не превышает 3 мг. В этом случае абсолютное количество поглощенного кислорода составит $\sim 3 \cdot 10^{-7}$ моля O_2 , а перепад давления не превысит 0,1 тор — эта величина находится далеко ниже предела точности при визуальной регистрации.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
18 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Акутин, В. Н. Гольдберг, Н. П. Паверман, Д. Я. Топтыгин, Пласт. массы, 1975, № 11, стр. 68.
2. В. С. Пудов, А. Л. Бучаченко, Успехи химии, 39, 130, 1970.
3. В. С. Пудов, Б. А. Громов, А. Г. Склярова, М. Б. Нейман, Нефтехимия, 3, 743, 1963.
4. M. Iring, T. Kellen, F. Tudos, Makromolek. Chem., 175, 467, 1974.
5. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомогенных реакций, «Наука», 1971.
6. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, Е. С. Торсунова, М. Б. Нейман, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.

УДК 541.64:547.565

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИВИНИЛОВОГО ЭФИРА ГИДРОХИНОНА МЕТОДОМ ТЕРМОМЕТРИИ

Эдельштейн О. А., Царик Л. Я., Калабина А. В.

В процессе радикальной сополимеризации дивинилового эфира гидрохинона (ДВЭГ) с рядом моновинильных мономеров образуются трехмерные сополимеры, в структуре которых отсутствуют локальные скученения спшивки [1]. Подобные трехмерные сополимеры могут служить объектами для синтеза химически активных полимеров и насадок для гель-проникающей хроматографии [2]. С введением в мономерную смесь до 15 мол. % ДВЭГ степень набухания образующихся трехмерных сополимеров уменьшается, плотность полимерной сетки увеличивается, а при дальнейшем повышении содержания дивинильного компонента наблюдается увеличение степени набухания и, соответственно, уменьшение плотности полимерной сетки [1, 2].

Настоящая работа предпринята с целью изучения кинетики радикальной сополимеризации ДВЭГ с ММА, бутилакрилатом (БА) и акрилонитрилом (АН) методом термометрии.

ММА, БА после удаления ингибитора [3] подвергали тонкой очистке форполимеризацией [4], дозировали перемораживанием в ампулы при давлении 10^{-3} тор. По данным хроматографического анализа, содержание мономеров 99,99%, ММА: n_d^{20} 1,413, d_4^{20} 0,906; БА: n_d^{20} 1,419 и d_4^{20} 0,8998. АН и инициатор — ДАК очищали по известным методикам [3]. АН: n_d^{20} 1,3911, d_4^{20} 0,806; ДАК: т. пл. 102°.

Кинетические измерения проводили термометрическим методом на дифференциальном автоматическом микрокалориметре типа Кальве ДАК-1-1. Определена теплота гомополимеризации ДВЭГ — 20 ккал/моль. Кинетические кривые «скорость тепловы-

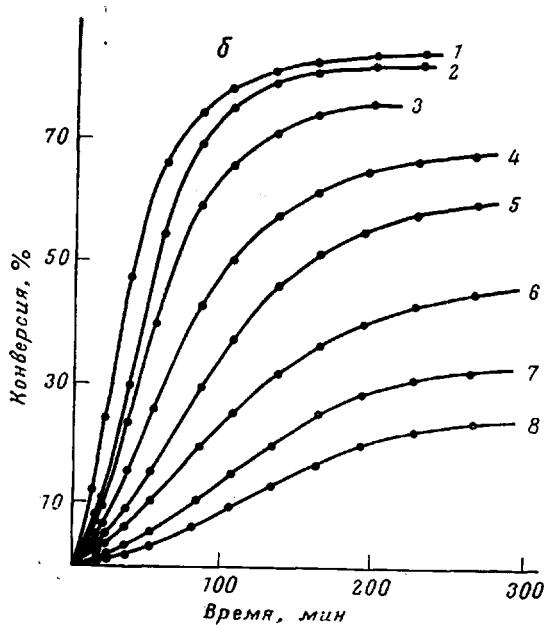
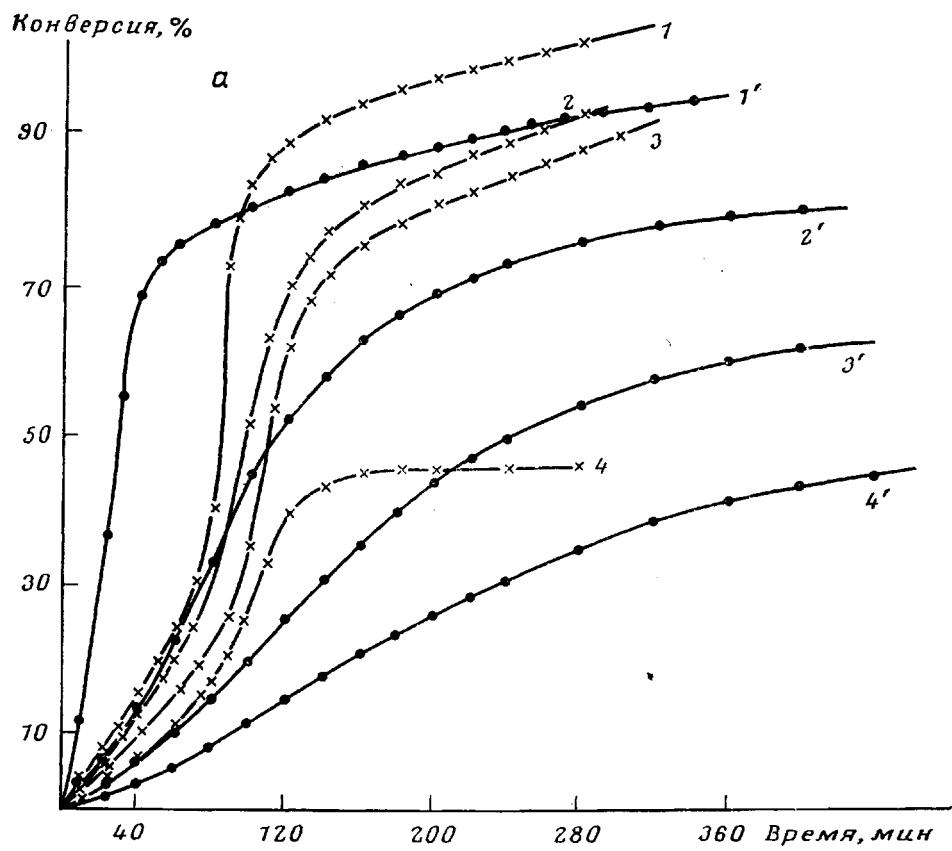


Рис. 1. Зависимость конверсии от времени при сополимеризации:
а — ДВЭГ-ММА (1—4),
ДВЭГ-АН (1'—4') и
ДВЭГ-БА (5), при [ДАК] =
= 0,2 вес.%, 60°. Содержание
ДВЭГ (моль.%) в смеси:
а: 1, 1' — 0, 2, 2' — 10,
3, 3' — 30 и 4, 4' — 50; б:
1 — 0; 2 — 2,24; 3 — 3,81;
4 — 4,95; 5 — 5,95; 6 — 7,28;
7 — 10,84; 8 — 12,6

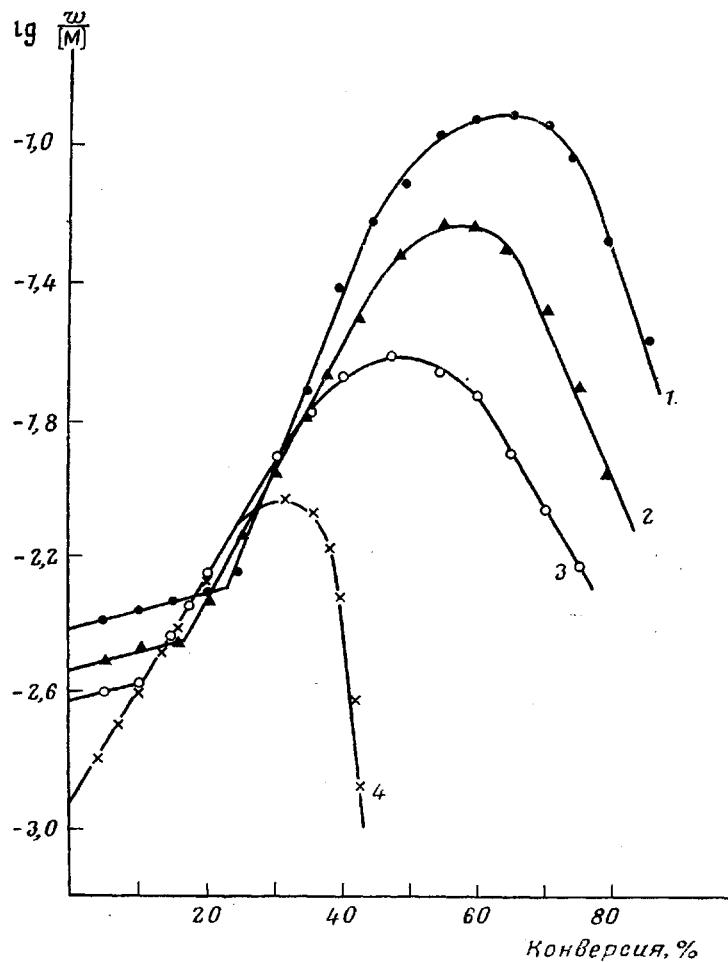


Рис. 2. Зависимость $\lg \frac{w}{[M]}$ от конверсии для системы ДВЭГ –

MMA. [ДАК] = 0,2 вес. %, 60°. Содержание ДВЭГ (мол. %) в смеси: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 50

деления — время» (dQ/t) трансформировали в зависимости «скорость полимеризации w — время» (w/t). Графическим интегрированием последних были получены зависимости «конверсия — время» и затем « $\lg \frac{w}{[M]}$ — [M]» ([M] — концентрация мономера MMA, БА либо АН), по излому последних определяли глубину превращения, соответствующую началу автоускоренного режима полимеризации [5]. Сополимеризация ДВЭГ с MMA, БА и АН исследована при 60° в массе в широком интервале изменения концентрации сшивющего агента (ДВЭГ).

Дивиниловый эфир гидрохинона активно вступает в радикальную copолимеризацию с акрилатами и АН, присоединяясь при этом исключительно к макрорадикалам, оканчивающимся звеном моновинильного мономера. Лишь при большом избытке ДВЭГ в исходной смеси (свыше 70 мол. %) можно получить сополимеры, содержащие более 50 мол. % ДВЭГ. Исследование кинетики радикальной сополимеризации ДВЭГ с MMA, БА и АН показало, что введение в мономерную смесь ДВЭГ снижает одновременно и предельную глубину превращения, и скорость полимеризации на протяжении всего процесса по сравнению с гомополимеризацией моновинильного мономера (рис. 1, 2). С увеличением содержания ДВЭГ в исход-

ной смеси отмеченные эффекты усиливаются. Так, при наличии в мономерной композиции 3,81 мол. % ДВЭГ начальная скорость процесса сополимеризации с БА снижается в 1,7 раза (таблица), а предельная глубина на 10% (рис. 1, б) по сравнению с гомополимеризацией БА. Увеличение доли ДВЭГ в исходной смеси до 13,3 мол. % сопровождается снижением скорости процесса в 7 раз, а предельной конверсии на 60%. Из данных, приведенных на рис. 1 и 2 и в таблице, следует, что эффект снижения обсуждаемых величин определяется типом моновинильного мономера, с которым вступает в сополимеризацию ДВЭГ.

Уменьшение предельной глубины превращения и скорости процесса, происходящее одновременно с отмеченными выше изменениями степени набухания и плотности полимерной сетки образующихся трехмерных сополимеров, свидетельствует об ингибирующем влиянии ДВЭГ на процесс сополимеризации с изученными моновинильными мономерами.

Влияние состава мономерной смеси на начальную скорость процесса (60°, 0,2 вес.% ДАК)

ДВЭГ, мол. %	$(w/[M])_0 \cdot 10^3$	ДВЭГ, мол. %	$(w/[M])_0 \cdot 10^3$
Сополимеризация с БА		Сополимеризация с ММА	
0	7,94	0	3,85
2,24	6,03	10	2,88
3,81	4,57	30	2,4
4,95	3,47	50	1,2
5,9	2,75		
7,28	1,74		
10,84	1,32	Сополимеризация с АН	
12,6	0,525	0	16,2
13,34	0,38	10	3,802
		30	1,585
		50	1,318

Предполагается, что механизм подобного ингибирующего влияния ДВЭГ на кинетику сополимеризации связан с процессами обрыва растущих радикалов на соответствующих звеньях простого винильного эфира. Из данных таблицы видно, что наибольший ингибирующий эффект наблюдается при сополимеризации ДВЭГ с БА, далее с АН и ММА.

Проявляя ингибирующие свойства, ДВЭГ не утрачивает и свойств спивающего агента, что следует из данных по набуханию [1] и из вида кинетических кривых. Из анаморфоз $\lg \frac{w}{[M]} - \text{конверсия}$ видно, что про-

цесс протекает с резким автоускорением. Добавление 10 мол. % ДВЭГ при сополимеризации с ММА смешает глубину превращения, соответствующую началу автоускоренного режима полимеризации с 20 до 12,5%, а система, содержащая 50 мол. % ДВЭГ, практически с самого начала полимеризуется автоускоренно (рис. 2). Известно, однако, что добавки хорошо изученных дивиниловых соединений в количестве до 5–7 мол. % вызывают смещение гель-эффекта в область очень малых конверсий [6]. Все это указывает на особое поведение ДВЭГ в реакциях радикальной сополимеризации.

Авторы выражают благодарность Г. В. Королеву и Б. Р. Смирнову за предоставленную возможность осуществить экспериментальные исследования и консультации.

ЛИТЕРАТУРА

- Л. Я. Царик, Н. И. Скобеева, Г. П. Манцивода, А. В. Калабина, Доклады IV Все- союзной конференции по химии ацетилена, Алма-Ата, т. 3, 1970, стр. 29.
- Е. Н. Суслова, Н. И. Скобеева, Л. Я. Царик, А. В. Калабина, А. И. Кузнецов, Сб. Гель-проникающая хроматография, Черноголовка, 1974, стр. 97.
- А. М. Торопцева, К. В. Белогородская, В. М. Бондаренко, Лабораторный практи- кум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, «Химия», 1972.
- С. Н. Bamford, P. R. Morris, Makromolek. Chem., 87, 73, 1965.
- О. А. Эдельштейн, Б. Р. Смирнов, В. П. Грачев, Г. В. Королев, Сб. Химия арома- тических и непредельных соединений, Иркутск, 1971, стр. 347.
- А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967.

УДК 541.64:547.39

ВЛИЯНИЕ рН РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ НА СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ АКРИЛОНИТРИЛА С 1,2-ДИМЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНИЙ- МЕТИЛСУЛЬФАТОМ

Абрамова Л. С., Габриелян Г. А., Богословский В. В.,
Роговин З. А.

В литературе имеется ряд работ, в которых показано, что реакционная способность ионогенных мономеров весьма чувствительна к изменению состава и pH реакционной среды [1, 2]. До настоящего времени не изучено влияние этих факторов на реакцию сополимеризации акрилонитрила (АН) с четвертичной солью — 1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфатом (ЧС), хотя это представляет существенный интерес при синтезе волокно-образующих сополимеров на их основе и получении сильноосновных анионообменных волокон.

Ранее нами было показано [3], что при сополимеризации АН с ЧС в растворителях с различной диэлектрической проницаемостью относительная активность ЧС и состав сополимера в значительной степени зависят от полярности растворителя. Относительная активность ЧС (r_2) в реакции сополимеризации с АН выше в растворителе с более высоким значением диэлектрической постоянной ($r_{2\text{H}_2\text{O}}=0,252$; $r_{2\text{DMCO}}=0,036$). По-видимому, это связано с различным состоянием ионогенных групп ЧС в растворителях с различной сольватирующей способностью.

Исследования электропроводности ЧС в воде и в ДМСО с использованием моста переменного тока R-568 при температуре $25 \pm 0,2^\circ$ и частоте 1000 Гц показали, что ЧС в этих растворителях является сильным электролитом (рис. 1), что хорошо согласуется с работой [4].

Из сравнения значений коэффициента электропроводности $\alpha = \lambda/\lambda_\infty$ (где λ — эквивалентная электропроводность растворов ЧС, λ_∞ — эквивалентная электропроводность растворов ЧС при бесконечном разбавлении) для растворов ЧС в воде и ДМСО видно, что значения α ниже в растворителе с более низкой полярностью (c — концентрация ЧС).

$c \cdot 10^3, \text{ г-экв/л}$	7,7	2,5
$\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$	0,897	0,946
α_{DMCO}	0,758	0,850

Это, по-видимому, можно объяснить частичной ассоциацией ионов ЧС в ДМСО, что приводит к уменьшению положительного заряда на атоме азота и обуславливает снижение активности ЧС.

Значительный интерес представляет изучение влияния ионной силы или pH реакционной среды на активность ЧС. Исследование зависимости