

высокофункциональных полиэфиров, так как область физической нелинейности свойств в этом случае очень мала, например, ШУ-307 при деформации сжатия сохраняет свойства физической линейности вплоть до $\sigma=0,76\sigma_p$.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетических смол

Поступила в редакцию
29 V 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Уржумцев, Р. Д. Максимов, Прогностика деформативности полимерных материалов, «Зинатне», 1975, стр. 92.
2. Ю. С. Уржумцев, Р. Д. Максимов, Механика полимеров, 1970, № 3, стр. 425.
3. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 425.
4. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, А. П. Греков, Р. Л. Шаповал, Высокомолек. соед., А14, 1187, 1972.
5. Н. И. Коржук, В. Ф. Бабич, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., Б15, 323, 1973.
6. Г. А. Кузнецов, Н. И. Никифоров, Р. А. Потехин, Б. А. Калинин, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., А17, 2455, 1975.

УДК 541.64:547.462

НЕКОТОРЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ О ТРЕХМЕРНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИВИНИЛОВОГО ЭФИРА ГИДРОХИНОНА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

Царик Л. Я., Анциферова Л. И., Калабина А. В.

Неравномерное распределение и локальные сгущения звеньев сшивающего агента в трехмерной структуре широко используемых сополимеров дивинилбензола влекут за собой понижение физико-химических свойств понитов и гелей на их основе. Путем чередующейся сополимеризации несклонных к гомополимеризации мономеров малеинового ангидрида (МА) и простых дивиниловых эфиров получены сополимеры трехмерной структуры, не содержащие в цепи макромолекулы блоков из звеньев дивинилового мономера [1]. В настоящей работе приведены некоторые результаты

Таблица 1

Сополимеризация МА и ДВЭГ при 60°

Опыт, №	Мольное соотношение МА : ДВЭГ	$\frac{w_0, \text{ моль}}{\text{л-мин}}$	Время гелеобразования, мин	$\Gamma_{\text{пред}}, \%$ (термометрия)	Выход сополимера, %
1	1 : 3	0,07	—	42,1	—
2	1 : 4	0,09	—	48,5	—
3	4 : 1	0,07	395	36,4	37,5
4	3 : 1	0,08	378	48,8	51,6
5	2 : 1	0,10	262	57,9	68,3
6	1 : 1	0,10	156	58,0	65,4
7	1 : 3	0,14	60	51,5	52,1
8	1 : 4	0,15	48	40,0	41,0
9	3 : 1	0,10	—	50,1	—
10	3 : 1	0,13	—	53,7	—
11	3 : 1	0,18	—	59,8	—

Примечание. Опыты 1 и 2 — в массе; 3—8 — [УА]=3,55 моль/л; [ДАК]=0,005 моль/л; опыты 9—11 проводили при 70, 80, 90° соответственно.

изучения процесса образования трехмерной структуры сополимеров дивинилового эфира гидрохинона (ДВЭГ) и МА при их радикальной сополимеризации.

МА перегоняли в вакууме над P_2O_5 , т. пл. $52,8^\circ$. ДВЭГ получали и очищали по методике работы [1]; уксусный ангидрид (УА), диэтиловый эфир, диоксан и ацетон очищали как в работе [1]. ДАК перекристаллизовывали из абсолютного этанола, т. пл. 102° . Чистоту мономеров и растворителей контролировали методом ГЖХ, степень очистки составляла не ниже 99,9%. Ампулы с мономерами перед полимеризацией дегазировали при давлении 10^{-3} тор. Кинетические измерения проводили методом термометрии на изотермическом микрокалориметре типа ДАК-11. Отдельно ставили опыты по определению гели-точки по потере текучести полимеризата. При

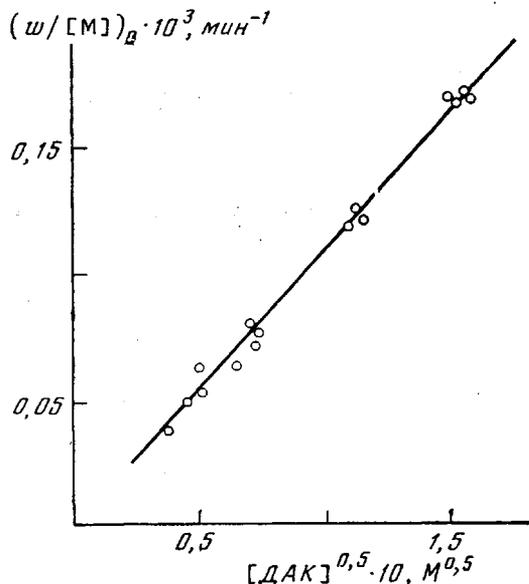


Рис. 1. Зависимость $(w/[M])_0 - [ДАК]^{0,5}$ для сополимеризации в УА (3,55 моль/л) при 60°

проведении анализа полученных полимеров на содержание в них золь-гель-фракций в зависимости от состава мономерной смеси по ходу процесса прерывали реакцию, осаждали продукт полимеризации, промывали его абсолютным диэтиловым эфиром и отделяли золь от геля экстракцией в аппарате Сокслета (растворители — ацетон, диоксан, УА). Степень набухания сополимеров определяли методом равновесного набухания; состав сополимеров рассчитывали по данным элементного анализа.

Как видно из табл. 1, начальные скорости W_0 сополимеризации МА и ДВЭГ близки. Значения начальных скоростей пропорциональны концентрации инициатора в степени 0,5 (рис. 1).

Из кинетических кривых (рис. 2) видно, что максимальная скорость достигается за 40—50 мин реакции и относительно быстро понижается; далее процесс протекает с медленно убывающей скоростью. С увеличением взятого в реакцию ДВЭГ максимальная, а также общая скорости на протяжении всего процесса значительно возрастают.

Зависимость «Г — время» (рис. 3, 4) не имеет автоускоренного характера на начальной стадии полимеризации, что видно при сравнении кривых рис. 4. Предельная завершенность сополимеризации $\Gamma_{пред}$ достигается быстрее для соотношений мономеров с избытком ДВЭГ, но не превышает 60% вследствие высокой густоты сетки образующегося сополимера. Полимер, выделенный при $\Gamma_{пред}$, содержит иммобилизованный МА; при сополимеризации в избытке ДВЭГ легче получить сополимер, состав которого приближается к соотношению 2 : 1.

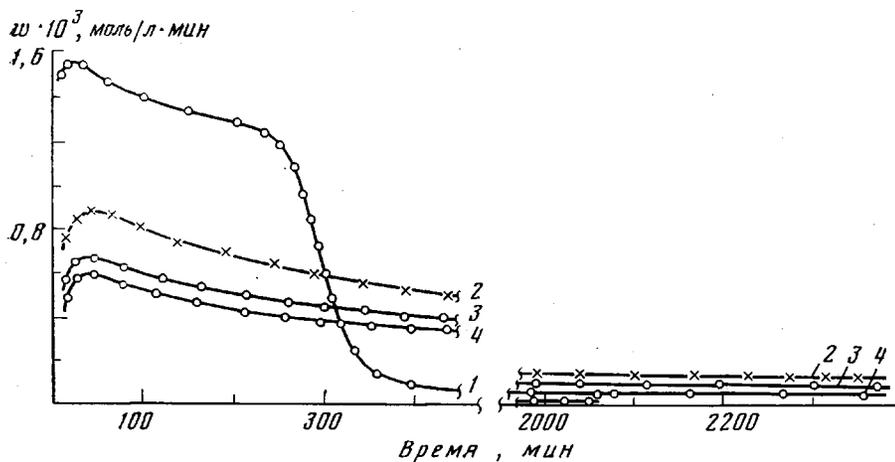


Рис. 2. Изменение во времени скорости полимеризации МА-ДВЭГ при их соотношении 1 - 1:4, 2 - 1:1, 3 - 2:1, 4 - 3:1. $[DAK]=5,0 \cdot 10^{-3}$, $[UA]=3,55$ моль/л

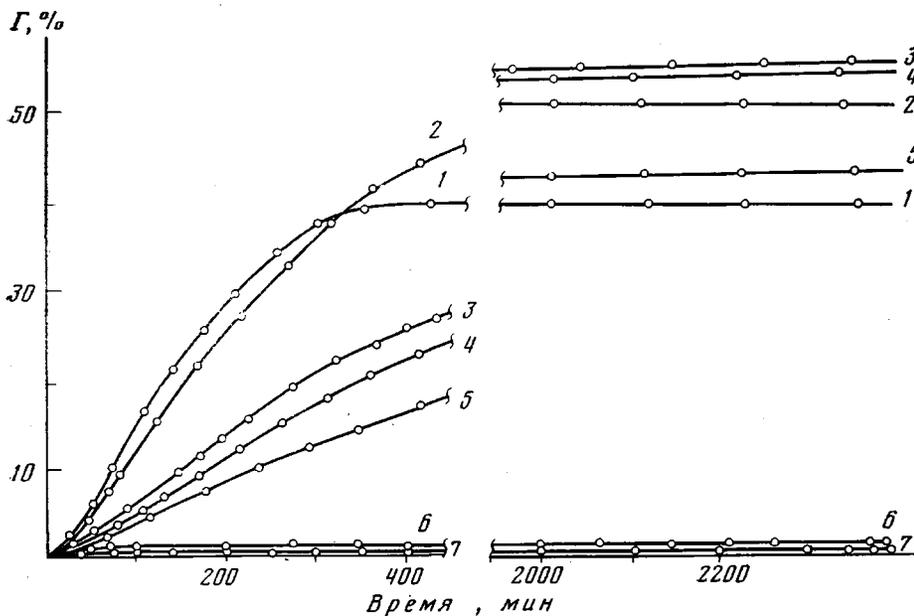


Рис. 3. Зависимость «Г - время» для соотношений МА-ДВЭГ: 1 - 1:4; 2 - 1:3; 3 - 1:1; 4 - 2:1; 5 - 3:1; 6 и 7 для гомополимеризации МА и ДВЭГ

Точка гелеобразования раньше всего наступает при сополимеризации мономерных смесей с избытком ДВЭГ (табл. 1 и 2); выход геля мало зависит от соотношения мономеров. Определение геле-точки при сополимеризации МА и ДВЭГ дает сведения об образовании трехмерной структуры, поскольку геле-эффект в данном случае не связан с гомополимеризацией любого из мономеров.

Экспериментальное определение доли растворимого полимера при золь-гель-анализе показывает, что даже при очень небольших степенях превращения практически весь продукт полимеризации состоит из нерастворимого полимера. Полученные данные свидетельствуют об образовании сшитых структур сополимеров при чередующейся сополимеризации МА и ДВЭГ

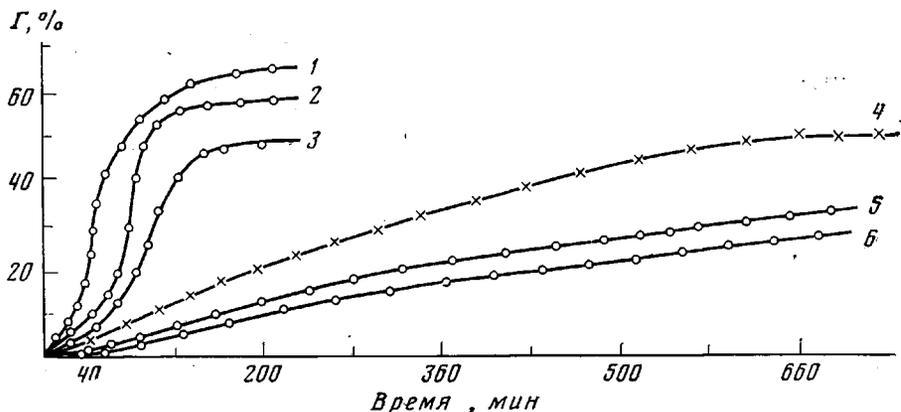


Рис. 4. Зависимость «Г – время» при сополимеризации ДВЭГ с мономерами, не образующими с ним донорно-акцепторные комплексы:

1 — ДВЭГ: бутилакрилат (1:3), 2 — ДВЭГ: метилметакрилат (1:1), 3 — стирол: *n*-дивинилбензол (1:1) и при чередующейся сополимеризации МА и ДВЭГ в массе: 4 — 1:4; 5 — 1:1; 6 — 2:1

уже на начальной стадии реакции. При избытке ДВЭГ образуется более разветвленная спитая структура, и процесс присоединения мономеров в стадии роста макроцепи встречает меньшие диффузионные затруднения.

В процессе радикальной сополимеризации ДВЭГ с рядом акрилатов и стиролом происходит усиление ингибирующего действия ДВЭГ на реакцию роста цепи с увеличением его содержания в исходной мономерной смеси [2]. Совершенно иное поведение проявляет ДВЭГ при сополимеризации с МА, с которым ДВЭГ образует донорно-акцепторные комплексы: с увеличением содержания ДВЭГ повышается как скорость, так и глубина превращения; константы сополимеризации обоих мономеров приближаются к нулю [1].

Подобное различие при сополимеризации ДВЭГ с МА и мономерами, не способными давать донорно-акцепторные комплексы, может быть следствием явной взаимосвязи сополимеризации и комплексообразования между МА и ДВЭГ. В результате донорно-акцепторного взаимодействия между

Таблица 2

Гелеобразование при сополимеризации МА и ДВЭГ в массе

Мольное соотношение ДВЭГ : МА	Время гелеобразования, мин	Выход геля, %	Содержание углерода в геле, %	Состав сополимера, мол. % звеньев	
				ДВЭГ	МА
8,51 : 91,49	190	7,2	61,63	37,07	62,93
12,51 : 87,49	160	7,5	61,67	38,23	61,77
24,47 : 75,53	70	7,0	61,95	39,29	60,71
35,94 : 66,06	60	9,0	61,46	37,45	62,55
59,72 : 49,28	38	8,8	62,19	40,41	59,79
76,41 : 23,59	30	7,3	63,14	43,89	56,11

мономерами, а также между мономерами и радикалами на стадии роста цепи повышается активность как самого винилового эфира, так и образующихся из него радикалов.

Авторы выражают благодарность О. А. Эдельштейн за помощь в освоении метода термометрии.

Иркутский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию 6 VI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Я. Царик, Г. П. Манцивода, Г. В. Раговский, Т. В. Дмитриева, А. В. Калабина, Высокомолек. соед., *Б19*, 601, 1977.
2. Л. Я. Царик, Н. И. Скобеева, Г. П. Манцивода, А. В. Калабина, Доклады IV Всесоюзной конференции по химии ацетилена, т. 3, Алма-Ата, 1970, стр. 29.

УДК 541.64:542.952

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АБСОЛЮТНЫХ ЗНАЧЕНИЙ КОНСТАНТ СКОРОСТИ РОСТА И ОБРЫВА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ МЕТОДОМ ВРАЩАЮЩЕГОСЯ СЕКТОРА

*Штамм Е. В., Скурлатов Ю. И., Каранутадзе Т. М.,
Кири Ю. Э., Пурмаль А. П.*

В предыдущей работе [1] нами были изучены кинетические закономерности радикальной полимеризации N-винилпирролидона (ВП) при фотолитическом разложении H_2O_2 . Эта система моделирует технологический процесс получения низкомолекулярного полимера в присутствии перекиси водорода [2]. Получены соотношения констант скорости реакций продолжения и гибели растущих полимерных радикалов. Применение метода вращающегося сектора для оценки абсолютных значений констант скорости в системе ВП — H_2O_2 — $h\nu$ затруднено участием H_2O_2 в линейном обрыве цепи при высоких концентрациях H_2O_2 и фотоиницированием полимеризации ВП за счет поглощения света мономером при низких концентрациях перекиси водорода, когда становится существенным квадратичный обрыв.

В данной работе для определения абсолютных значений констант скорости полимеризации ВП в водном растворе мы изучили стационарную и нестационарную кинетику полимеризации ВП при фотохимическом разложении ДАК.

Методика очистки ВП и анализа его остаточной концентрации в процессе полимеризации описана в работе [1].

Фотохимическое разложение ДАК осуществляли светом ртутной лампы ДРШ-1000 с использованием фильтров БС-6, УФС-5 (линия 365 нм). Методика кинетических измерений та же, что и в работе [1], за исключением того, что перемешивание раствора осуществляли не при помощи электромотора МШ-2, а при помощи электровибратора от микрокомпрессора марки «Скалярный», исключающего образование оптических неоднородностей в растворе во время перемешивания.

Используемая в данной работе установка для создания прерывистого освещения описана в работе [3]. Отношение длительности темнового периода к световому составляло 3:1. Брли диски с числом прорезей $n=1, 3, 5, 10, 20$ и с помощью редуктора $m=1; 0,1; 0,01; 0,001$ меняли число оборотов дисков от электродвигателя типа АОЛ 21-7 (1400 об/мин). Продолжительность светового периода $t=1,07 \cdot 10^{-2}$ / мин.

Опыты проводили в анаэробных условиях при термостатировании (25°). Растворы ВП содержали добавки NH_4NO_3 для поддержания $pH \approx 9$ в ходе реакции. При вариации pH от 7 до 10 скорость реакции существенно не менялась. Для уменьшения ошибки в определении начальной скорости реакции w_0 анализу на остаточную концентрацию ВП после каждого интервала облучения проводили не менее двух раз. Поскольку растворимость ДАК в воде при комнатной температуре невысока ($\sim 1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л), для каждой серии опытов готовили 0,1 моль/л раствор ДАК в чистом ВП. При полимеризации ВП этот раствор разбавляли в присутствии необходимого количества мономера до нужной концентрации инициатора.

Поглощение света за счет ДАК (опыты проводили в кварцевой кювете длиной 5 см) не превышало 10%, что обеспечивало равномерное инициирование по всему объему раствора. Скорость инициирования w_i измеряли двумя способами: по инги-