

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Я. Царик, Г. П. Манцивода, Г. В. Ратовский, 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 Все-союзной 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., Карапутадзе Т. М.,
Кириш 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 врачающегося 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 фотоинициированием 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 BC-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 микропрессора марки «Скалярий», 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. Брали диски с числом прорезей $n=1, 3, 5, 10, 20$ и с помощью рефлектора $m=1; 0,1; 0,01; 0,001$ меняли число оборотов дисков от электродвигателя типа АОЛ 21-7 (1400 об/мин). Продолжительность светового периода $t=1,07 \cdot 10^{-2} \text{ мс}$.

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 анализ 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 необходимых количеств 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-

бированию фотоинициированного окисления ДАК молекулярным кислородом добавками аскорбиновой кислоты (АК), учитывая свойство АК акцептировать различные свободные радикалы [4], и исходя из значений среднечисленной молекулярной массы образующегося полимера \bar{M}_n . Остаточный ВП по окончании полимеризации экстрагировали из реакционного раствора эфиром и сушили образцы полимера под вакуумом. Величины \bar{M}_n вычисляли из вискозиметрических данных по формуле работы [5]

$$[\eta] = 3 \cdot 10^{-4} \bar{M}_n^{0.65}$$

Эта формула была получена методом концевых групп с использованием ПМР [5] для нефракционированных образцов ПВП в воде при 25°. Определение характеристической вязкости $[\eta]$ проводили на вискозиметре Уббелоде.

ДАК находит широкое применение при термическом и фотохимическом инициировании реакций полимеризации, в основном в неводных средах [6]. Благодаря наличию полосы поглощения в близкой УФ-области спектра, этот инициатор удобно использовать и при фотохимической полимеризации ВП под действием света $\lambda=365 \text{ нм}$, поскольку поглощением ВП на этой длине волн можно пренебречь ($\varepsilon_{\text{ВП}} \approx 0,01$, $\varepsilon_{\text{ДАК}} = 9,5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Благодаря этому для системы ДАК — ВП — $h\nu$ зависимость скорости фотохимической полимеризации ВП от концентрации мономера может быть получена в «чистых» условиях [1].

Как следует из данных, приведенных на рис. 1, начальная скорость полимеризации ВП пропорциональна концентрации мономера вплоть до $[\text{ВП}] = 0,8 \text{ моль/л}$, достигает максимума при $[\text{ВП}] \approx 1 \text{ моль/л}$ и уменьшается при дальнейшем увеличении концентрации. Аналогичный результат был качественно получен и для системы ВП — H_2O_2 — $h\nu$ [1], а также при термическом инициировании полимеризации в системе ДАК — ВП [7].

Зависимость начальной скорости полимеризации ВП от интенсивности облучения I_0 в относительных единицах (%) представлена на рис. 2. Из этих данных следует, что она пропорциональна корню квадратному из I_0 . Аналогичный характер имеет зависимость скорости реакции от концентрации инициатора (рис. 3). Таким образом, в отличие от системы ВП — H_2O_2 — $h\nu$, где в зависимости от концентрации инициатора менялся характер обрыва цепи, в данной системе преобладает квадратичный обрыв. Вклад реакций линейного обрыва, как следует из величины отрезка, отсекаемого линейной анаморфозой, приведенных на рис. 2 и 3 данных в координатах $w_0 - \sqrt{w_i}$ (пунктирные прямые), мал и проявляется лишь при длительных интервалах облучения. В линейном обрыве могут, вероятно, иметь значение остаточные следы кислорода и микропримеси в исходном мономере, которые обнаруживаются на хроматограмме даже после тщательной его очистки.

Поскольку основную массу опытов проводили при $[\text{ВП}] = 0,5 \text{ моль/л}$ и $[\text{ДАК}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$, вкладом линейного обрыва в этих условиях можно пренебречь, так что кинетическое выражение для начальной скорости полимеризации ВП имеет вид

$$w_0 = \kappa (w_i)^{0.5} [\text{ВП}] \quad (1)$$

$$w_i = k_i I_0 [\text{ДАК}], \quad (2)$$

где k_i — эффективная константа скорости фотоинициирования радикала OH, $\kappa (k_i)^{0.5} = (4,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} \text{ л}^{0.5} \cdot \text{моль}^{0.5} \cdot \text{с}^{-1}$.

В рамках радикального механизма полимеризации ВП с квадратичным обрывом растущих полимерных радикалов $\kappa = k_p / (2k_o)^{0.5}$, где k_p — константа скорости роста цепи, k_o — константа скорости квадратичного обрыва.

Для измерения скорости инициирования радикалов ДАК непосредственно в тех же условиях, что и при полимеризации ВП, мы попытались применить ту же методику, что и прежде [1], регистрируя скорость поглощения O_2 за счет взаимодействия O_2 с радикалами инициатора и мономера. Оказалось, однако, что скорость поглощения O_2 при фотолизе раствора

ДАК — ВП примерно на порядок выше скорости инициирования вследствие цепного окисления самого инициатора. При изменении концентрации ДАК пропорционально меняется скорость поглощения O_2 . В этих условиях мономер не полимеризуется. Малые добавки АК приводят к появлению периода индукции в окислении ДАК, τ_i , продолжительность которого пропорциональна концентрации ингибитора и не зависит от концентрации мономера. Следовательно, по величине τ_i , зная концентрацию АК, находим

$$0,5w_i = [AK]/\tau_i \quad (3)$$

Пользуясь этим соотношением, значения w_i определяли из наклона графика зависимости τ_i от $[AK]$. Например, в оптимальных условиях по

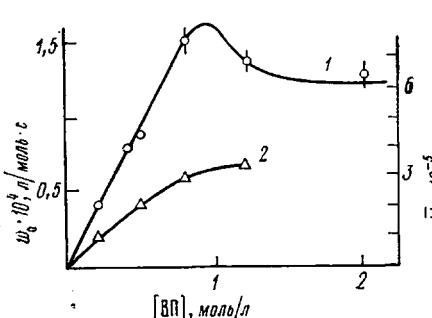


Рис. 1

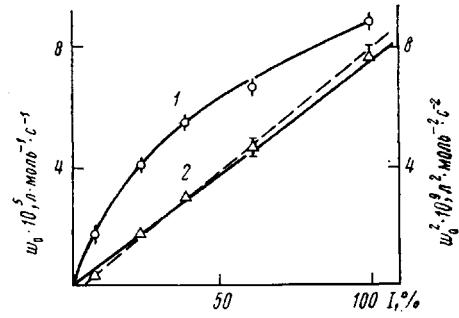


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость начальной скорости полимеризации ВП w_0 (1) и среднечисленной молекулярной массы образующегося полимера M_n (2) от концентрации ВП; $[DAK]=2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, интенсивность облучения 100%, 25°

Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации ВП (1) и w_0^2 от интенсивности облучения (2). Пунктирная прямая — вероятный ход линейной аноморфозы (2); $[DAK]=2 \cdot 10^{-3}$, $[VPI]=0,5$ моль/л, 25°

концентрации инициатора, при которых была изучена нестационарная кинетика полимеризации ВП ($[DAK]=2 \cdot 10^{-3}$ моль/л), при $[AK]=10^{-4}$ моль/л период индукции составляет $\tau_i=41$ мин. В этих условиях находим: $0,5w_i \approx 4 \cdot 10^{-8} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. С другой стороны, с ростом $[VPI]$ вплоть до 0,8 моль/л среднечисленная молекулярная масса образующегося полимера пропорционально растет (рис. 1). Это свидетельствует об отсутствии передачи цепи на мономер и о справедливости соотношения

$$\bar{M}_n = 2w_0/w_i \quad (4)$$

Следовательно, из наклона зависимости \bar{M}_n от w_0 можем определить w_i независимым методом. При $[DAK]=2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[VPI]=0,5$ моль/л имеем $\bar{M}_n=200\,000$, что дает значение $0,5 \cdot w_i \approx 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ в хорошем согласии с величиной w_i , определенной в экспериментах с добавками АК. Найденная из этих данных величина k_i составляет $(4,25 \pm 0,3) \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Соответственно из соотношений (1) и (2) находим $\chi=k_p/(2k_0)^{0,5}=0,62 \pm 0,03 \text{ л}^{0,5} \cdot \text{моль}^{-0,5} \cdot \text{с}^{-0,5}$.

Для определения времени жизни растущего полимерного радикала и абсолютных значений констант скорости k_p , k_0 был применен секторный метод. На рис. 4 экспериментальные точки начальной скорости полимеризации ВП в условиях прерывистого облучения представлены в виде функций от логарифма длительности светового периода. Там же приведена теоретическая кривая, рассчитанная в работе [8].

Из величины сдвига по оси абсцисс экспериментальной и теоретической кривой находим время жизни полимерного радикала $\tau \approx (10 \pm 1) \cdot 10^{-2}$ с.

Поскольку [9]

$$\tau = \frac{k_p [\text{ВП}]}{2k_0 w_0} \quad (5)$$

и в условиях рис. 4 стационарная скорость полимеризации ВП при непрерывном облучении равна $w_0 = (9 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹·с⁻¹, находим отношение констант $k_p/2k_0 = (1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$. Зная отношение величин $k_p/2k_0$ и $k_p/(2k_0)^{0.5}$, находим значения констант скорости $k_p(25^\circ) = (2,2 \pm 0,4) \cdot 10^4$ л/моль⁻¹·с⁻¹ и $k_0(25^\circ) = (6 \pm 2) \cdot 10^8$ л·моль⁻¹·с⁻¹.

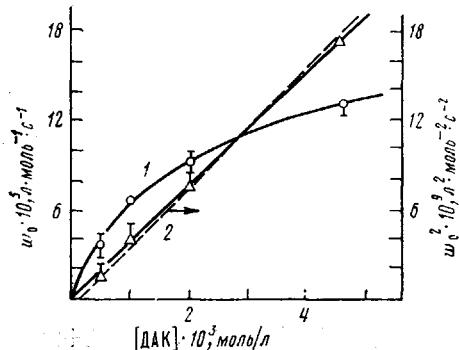


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость w_0 (1) и w_0^2 (2) от концентрации инициатора. Пунктирная прямая — вероятный ход линейной аноморфозы (2); [ВП]=0,5 моль/л, интенсивность облучения 100%, 25°

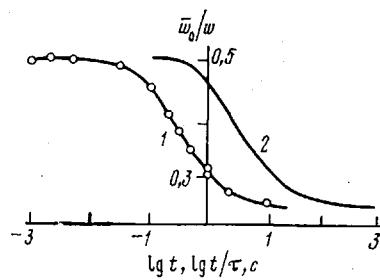


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость отношения средней скорости окисления ВП в условиях прерывистого облучения \bar{w}_0 к стационарной скорости при непрерывном облучении w_0 от $\lg t$ (t — продолжительность светового периода) (1) и теоретическая зависимость \bar{w}_0/w_0 от величины $\lg t/\tau$ при $\tau=1$ с (τ — время жизни растущего полимерного радикала) [8] (2); [ВП]=0,5, [ДАК]=2·10⁻³ моль/л, интенсивность облучения 100%, 25°

Найденные величины позволяют определить численные значения констант скорости взаимодействия растущего полимерного радикала с H_2O_2 (k_3) и с O_2 (k_4). Используя полученные в работе [1] соотношения констант $k_p/k_3=69$ и $k_4/k_3=1,2 \cdot 10^3$, находим $k_3=(3,2 \pm 0,7) \cdot 10^2$ л·моль⁻¹·с⁻¹ и $k_4=(4 \pm 1) \cdot 10^5$ л·моль⁻¹·с⁻¹.

Представляет интерес сравнить значения констант скорости k_p , k_0 , полученные нами для растворителя — воды, с аналогичными константами (25°), найденными при изучении кинетики полимеризации ВП в изопропиловом спирте [10] ($k_p \approx 10^3$ л·моль⁻¹·с⁻¹, $k_0 \approx 10^7$ л·моль⁻¹·с⁻¹) и в чистом ВП [11] ($k_p \approx 10^3$ л·моль⁻¹·с⁻¹, $k_0 \approx 7 \cdot 10^7$ л·моль⁻¹·с⁻¹).

Как видно из приведенных данных, переход от неводного растворителя к воде сопровождается увеличением константы скорости роста более чем на порядок. Эти данные подтверждают высказанное ранее [7] предположение о роли сolvатации мономера для его реакционной способности в реакции роста цепи. К сожалению, разброс значений констант обрывка в случае неводных растворителей настолько велик, что нельзя однозначно решить вопрос, существенна ли сolvатация для реакционной способности растущего радикала или определяющим фактором является вязкость растворителя.

Авторы выражают благодарность Т. А. Сусь за помощь при определении молекулярных масс ПВП.

Институт химической физики
АН СССР

Всесоюзный научно-исследовательский
институт технологии
кровезаменителей и гормональных препаратов

Поступила в редакцию
6 VI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Штамм, Т. М. Карапутадзе, Ю. И. Скурлатов, Ю. Э. Кирш, А. П. Пурмаль, Тезисы 1-й Всесоюзной конференции по водорастворимым полимерам и их применению, Иркутск, 1979, стр. 16.
2. Ф. П. Сидельковская, Химия N-винилпирролидона и его полимеров, «Наука», 1970.
3. Ю. Н. Козлов, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1970.
4. Е. В. Штамм, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1975.
5. Т. М. Карапутадзе, В. И. Свергун, С. В. Тарабакин, В. П. Панов, Ю. Э. Кирш, Хим.-фарм. ж., 10, 119, 1979.
6. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд-во АН СССР, 1959.
7. Т. М. Карапутадзе, В. Н. Шумский, Ю. Э. Кирш, Высокомолек. соед., 1978, А20, 1854, 1978.
8. H. W. Melville, G. M. Burnett, Techn. organ. Chem., 8, 133, 1953.
9. Дж. Оудиан, Основы химии полимеров, «Мир», 1974, стр. 213.
10. R. H. Kaplan, F. Rodrigues, J. Appl. Polymer Sci., Appl. Polymer Symposia, N 26, «Polymerisation and Polycondensation Process», 1975, p. 181.
11. В. А. Агасандян, Э. А. Тросман, Х. С. Багдасарьян, А. Д. Литманович, В. Я. Штерн, Высокомолек. соед., 8, 1580, 1966.

УДК 541.64:543.544:539(3+839)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИАЦЕНАФТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ, СОЧЕТАЕМЫХ С ДЕФОРМАЦИЯМИ СДВИГА, МЕТОДОМ ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Жорин В. А., Трофимова Г. М., Новиков Д. Д.

В настоящее время известно более 100 мономеров, полимеризацию которых удалось осуществить в условиях высоких давлений, сочетаемых с деформациями сдвига [1]. Основное внимание в работах по изучению полимеризации мономеров в указанных условиях уделялось доказательству образования высокомолекулярных соединений и установлению основных кинетических зависимостей полимеризации. В работе [2] сообщалось о том, что после воздействия давления и сдвиговых деформаций происходит увеличение дефектности кристаллической решетки низкомолекулярных веществ. В то же время роль кристаллической решетки мономера в процессе полимеризации твердых веществ при давлениях и сдвиговых деформациях до сих пор неясна. Высказывались предположения об образовании в момент воздействия на вещество высоких давлений и сдвиговых деформаций «квазижидкого» состояния, однако четкого экспериментального подтверждения эта гипотеза не получила.

В работе [3] исследовалась структура сополимеров метилметакрилата и стирола, полученных при высоких давлениях и деформациях сдвига. Было установлено, что строение сополимера близко к статистическому, несмотря на то, что исходная смесь мономеров представляла собой гетерогенную систему. Известно также [4], что ММР сополимеров стирола и метилметакрилата является бимодальным. Эти данные позволяют надеяться, что изучение особенностей строения полимеров, получаемых при давлениях и сдвиговых деформациях, поможет выяснению механизма полимеризации в указанных условиях.

В настоящей работе было предпринято изучение ММР полиаценафтилена (ПАЦ), полученного при воздействии на твердый мономер высоких давлений и сдвиговых деформаций, методом ГПХ.