

5. В. Е. Гуль, Н. М. Дворецкая, Т. А. Иваненко, В. А. Маркина, Р. А. Ерохина, Механика полимеров, 1974, № 6, 1134.
 6. В. Е. Гуль, Н. М. Дворецкая, Т. Т. Попова, В. Т. Раевский, Докл. АН СССР, 172, 637, 1967.
 7. В. Е. Гуль, М. А. Задоя, Высокомолек. соед., A18, 2000, 1976.
 8. Н. М. Дворецкая, Р. И. Димитров, О. А. Михайленко, В. Е. Гуль, Высокомолек. соед., A14, 299, 1972.
 9. Н. М. Дворецкая, В. А. Маркина, Ю. Т. Кислов, Р. А. Ерохина, Т. В. Шамраевская, В. Е. Гуль, Высокомолек. соед., A18, 1128, 1976.
 10. В. Е. Гуль, Докл. АН СССР, 85, 145, 1952.
 11. В. Е. Гуль, С. В. Генель, Л. А. Фомина, Механика полимеров, 1970, № 2, 203.
 12. В. Е. Гуль, В. Н. Кулезинев, Структура и механические свойства полимеров, «Высшая школа», 1979, стр. 352.
-

УДК 541.64:542.952

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНОВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЭТИЛЕН- И ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Нуркеева З.С., Шайхутдинов Е.М., Сеитов А.З.

Известно, что гомополимеризация моновиниловых эфиров гликолов и присутствии радикальных инициаторов приводит к образованию олигомеров [1] и полиацеталей при использовании катионных возбудителей [2]. Наиболее плодотворно моновиниловые эфиры гликолов для получения высокомолекулярных соединений использованы при радикальной сополимеризации их с другими виниловыми мономерами [3]. В работах [4–6] рассматриваются причины низкой реакционной способности простых виниловых эфиров.

Ранее нами была показана возможность получения водорастворимых гомополимеров моновиниловых эфиров гликолов с $M=50\,000 - 200\,000$ при использовании для инициирования γ -излучения [7, 8].

В настоящей работе исследована кинетика радикальной полимеризации моновиниловых эфиров этилен- и диэтиленгликоля с целью определения основных кинетических параметров реакции (в литературе такие данные отсутствуют).

Моновиниловый эфир этиленгликоля (I) и моновиниловый эфир диэтиленгликоля (II) и растворители (ацетон, этилацетат, метанол, этанол и др.) очищали по стандартным методикам [9, 10]. Константы мономеров и растворителей после очистки совпадали с литературными [9, 10]. Т. кип. I 60°/30 tor, n_D^{20} 1,4360; т. кип. II 78°/1 tor, n_D^{20} 1,4480.

Полимеризацию проводили под действием УФ-облучения ($\lambda=365$ нм, источники – лампы ДРШ-250, ДРШ-500) в присутствии фотосенсибилизатора ДАК, дважды перекристаллизованного из этанола.

Скорость полимеризации измеряли дилатометрическим методом. Для расчета скорости полимеризации использовали следующие значения коэффициентов контракции:

T°	30	45	50	60
I	0,226	0,210	0,190	0,179
II	0,233	0,218	0,200	0,187

Скорость инициирования определяли, проводя реакцию в присутствии ингибитора 2,2,6,6-тетраметил-4-бензоилпиперидин-I-оксида. Время жизни полимерных радикалов определяли из данных по скоростям полимеризации при перемежающемся освещении [11]. Характеристические вязкости полимеров измеряли в воде при 25° в вискозиметре Уббелоде.

Радикальная полимеризация I и II была исследована в массе в интервале температур 40–60°. Как следует из рис. 1, для обоих мономеров характерно существенное увеличение скорости при осуществлении полиме-

Таблица 1

Значения характеристической вязкости (25°) полимеров I и II
(полимеры получены при $\lambda=365 \text{ нм}$)

T°	Значения $[\eta]$, ($\text{дл}/\text{г}$) для полимеров на основе		T°	Значения $[\eta]$, ($\text{дл}/\text{г}$) для полимеров на основе	
	I	II		I	II
45	0,087	0,080	60	0,145	0,137
50	0,100	0,095	60 *	0,019	-

* Полимеры получены без облучения.

ризации в условиях УФ-облучения. Порядок реакции по концентрации инициатора сохранялся половинным во всех исследованных случаях с использованием УФ-облучения. Характеристические вязкости полученных полимеров возрастают с температурой, что обычно имеет место в про-

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации I (1, 2) и II (3, 4) в масле при 50 (1, 3) и 60° (2, 4) в присутствии 0,031 моль/л ДАК при $\lambda=365 \text{ нм}$

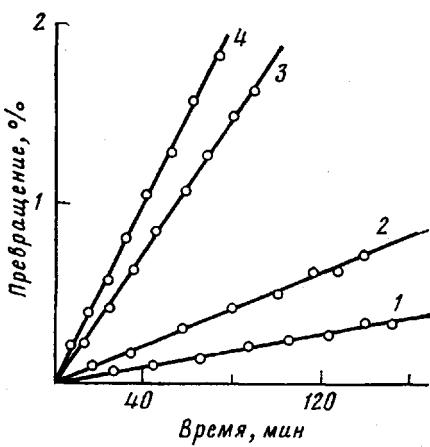


Рис. 1

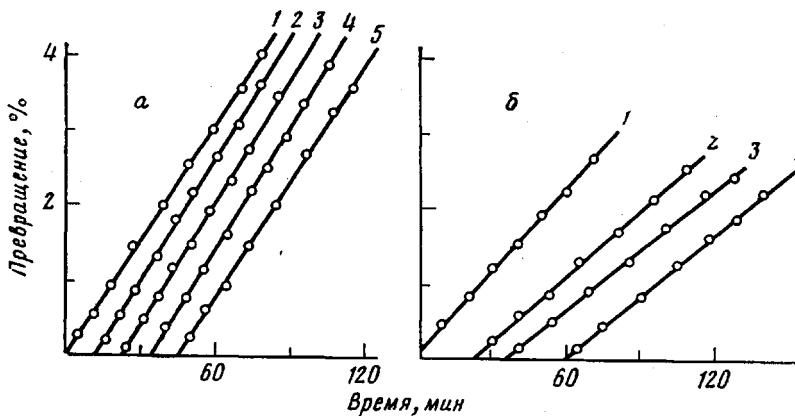


Рис. 2

цессах радикальной полимеризации, протекающих в условиях УФ-облучения (табл. 1).

Для определения скорости инициирования полимеризацию проводили в присутствии ингибитора 2,2,6,6-тетраметил-4-бензоилпиперидин-1-оксида (10^{-3} – 10^{-4} моль/л). Кинетические кривые ингибированной полимеризации

Таблица 2

Кинетические параметры радикальной полимеризации I и II

T°	$\frac{k_p}{k_o^{1/2} \cdot 10^3}$	$\frac{k_p}{k_o} \cdot 10^6$	$k_p, \text{ л/моль·с}$	$k_o \cdot 10^{-6}, \text{ л/моль·с}$	$E_p, \text{ ккал/моль}$	$E_o, \text{ ккал/моль}$	$A_p \cdot 10^{-4}, \text{ л/моль·с}$	$A_o \cdot 10^{-6}, \text{ л/моль·с}$
Полимеризация I								
45	0,1	2,7		4±0,9	1,4±3,0	5,2±1,0	0,6±0,1	
50	4,3	3,4		5±1,0	1,5±0,3			
60	10,4	7,9		15±3,0	1,7±0,4			
Полимеризация II								
45	1,9	1,6		2±0,5	1,3±0,3	5,4±1,0	0,8±0,2	
50	2,9	2,5		3±0,8	1,4±0,3			
60	9,5	7,5		12±3,0	1,6±0,4			

приведены на рис. 2. Скорость инициирования вычисляли по уравнению $v_{ин} = \alpha [X]_0 / t_{инд}$, где $[X]_0$ — начальная концентрация ингибитора, α — коэффициент пропорциональности, равный единице, $t_{инд}$ — индукционный период. Абсолютные значения констант роста и обрыва полимерных цепей рассчитывали из соотношений $k_p : k_o^{1/2}$ и $k_p : k_o$. Первое отношение вычисляли на основании данных общих скоростей полимеризации и соответствующих скоростей инициирования. Для определения величин $k_p : k_o$ использовали метод перемежающегося освещения. Среднее время жизни свободных радикалов τ определяли, используя теоретическую кривую и табличные данные [11]. На основании полученных значений τ отношение $k_p : k_o$ рассчитывали из соотношения $k_p : k_o = \tau(v/[M])$.

В табл. 2 приведены вычисленные значения k_p и k_o при различных температурах для I и II, а также соответствующие энергии активации E_p и E_o и предэкспоненциальные множители в уравнении Аррениуса. Как видно, радикальная полимеризация моновиниловых эфиров гликолей характеризуется низкими значениями констант роста полимерных цепей.

Казахский государственный университет
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
5 IX 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд-во АН СССР, 1952.
2. Пат. США № 3328468, 1967.
3. Е. М. Шайхутдинов, Докторская диссертация, Алма-Ата, Казахский гос. ун-т, 1975.
4. А. В. Калабина, Н. А. Тюкалина, В. А. Круглова, Высокомолек. соед., 3, 1155, 1961.
5. C. C. Price, T. G. Schwan, J. Polymer Sci., 16, 577, 1955.
6. С. Е. Бреслер, Б. А. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, «Наука», 1965.
7. Е. М. Шайхутдинов, З. С. Нуркеева, Г. С. Тлеубаева, С. Х. Сайкиева, Изв. АН КазССР, 1, 63, 1976.
8. Е. М. Шайхутдинов, З. С. Нуркеева, С. Х. Сайкиева, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, т. 2, Ташкент, 1978, стр. 55.
9. Б. И. Михантьев, В. Б. Михантьев, В. Л. Лапенко, В. К. Воинова, Некоторые винильные мономеры, Изд-во Воронежского гос. ун-та, 1970.
10. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
11. Г. П. Гладышев, Полимеризация виниловых мономеров, Изд-во АН КазССР, 1964.