

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXVII

1985

№ 1

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541(64+127):542.952

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАДИКАЛЬНОЙ ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛПИРИДИНОВ

Коршак В. В., Зубакова Л. Б., Жовнировская А. Б.

Один из методов получения водорастворимых полиэлектролитов — реакция N-алкилирования поливинилпиродинов. Гомополимеризация винилпиродинов является первой стадией этого метода.

Кинетику радикальной полимеризации данных мономеров можно исследовать весовым [1], полярографическим [2], вискозиметрическим [3], спектрофотометрическим [4] и другими методами.

В настоящей работе использовали дилатометрический метод.

Изучение кинетики процесса проводили в дилатометрах с ценой деления 0,002 мл. Предварительно определяли плотность спиртовых растворов полимеров ($\rho=74,6 \cdot 10^{-5} + 0,802$ для поли-4-винилпиродина и $68,9 \cdot 10^{-5} + 0,802$ для поли-2-винилпиродина) и мономеров ($\rho=21,7 \cdot 10^{-5} + 0,805$ для 4-винилпиродина и $18,6 \cdot 10^{-5} + 0,805$ для 2-винилпиродина).

Кинетику радикальной гомополимеризации 4-винилпиродина (4-ВП) и 2-винилпиродина (2-ВП) исследовали в этаноле (концентрация мономера 2,0–3,0, $[ДАК]=1,8 \cdot 10^{-3}$ – $3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, интервал температур 65–75°).

Результаты кинетических исследований обрабатывали графически, с использованием метода наименьших квадратов вычисляли ошибку эксперимента и коэффициент корреляции r . Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения констант скорости реакции радикальной гомополимеризации винилпиродинов

Условия реакции		T°	$k \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$			
[M]	$[I] \cdot 10^3$		4-ВП	(r)	2-ВП	(r)
2,0	2,4	75	$7,6 \pm 0,02$	(0,993)	$6,5 \pm 0,01$	(0,999)
2,5	2,4	75	$10,4 \pm 0,02$	(0,998)	$7,9 \pm 0,03$	(0,985)
3,0	2,4	75	$11,4 \pm 0,04$	(0,979)	$10,1 \pm 0,01$	(0,997)
2,0	1,8	75	$6,4 \pm 0,02$	(0,994)	$4,8 \pm 0,01$	(0,996)
2,0	3,0	75	$8,8 \pm 0,01$	(0,998)	$7,0 \pm 0,02$	(0,994)
2,0	2,4	70	$6,4 \pm 0,01$	(0,994)	$5,4 \pm 0,01$	(0,998)
2,0	2,4	65	$3,3 \pm 0,02$	(0,999)	$3,3 \pm 0,01$	(0,994)
2,0	2,4	60	$1,7 \pm 0,02$	(0,999)	$1,3 \pm 0,01$	(0,998)

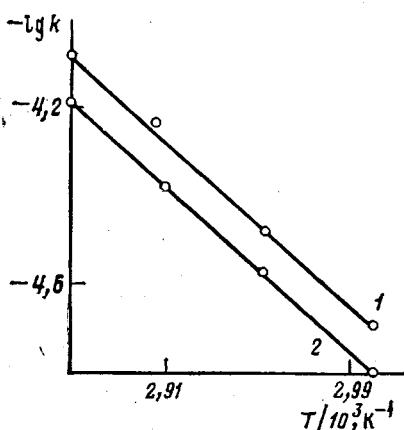
Из табл. 1 видно, что с увеличением концентрации мономера и инициатора, а также с ростом температуры брутто-константы скорости реакции возрастают. При переходе от 4-ВП к 2-ВП значения брутто-констант скорости уменьшаются, что связано с большей склонностью 4-ВП к радикальной гомополимеризации в условиях, идентичных гомополимеризации 2-ВП [5].

Таблица 2

Порядки реакции радикальной гомополимеризации винилпиридинов

Мономер	Порядок реакции			
	по мономеру	(r)	по инициатору	(n)
4-ВП	0,98±0,02	(0,997)	0,52±0,01	(0,985)
2-ВП	1,0±0,02	(0,996)	0,49±0,04	(0,974)

Порядок реакции по мономеру и инициатору (табл. 2) позволяет вывести уравнение скорости реакции $v = [ВП][ДАК]^{0,5}$, которое характерно для радикальной полимеризации винилпиридинов. Энергия активации гомополимеризации (рисунок) составляет $83,2 \pm 0,17$ ($r=0,996$) и $99,5 \pm 0,05$ ($r=0,997$) кДж/моль для 4-ВП и 2-ВП соответственно, что также свидетельствует о большей способности мономера 4-ВП к радикальной полимеризации в данных условиях.



Определение энергии активации радикальной гомополимеризации 4-ВП (1) и 2-ВП (2)

винильную группу в α -, β - и γ -положении, можно расположить в следующий ряд по их склонности к гомополимеризации в идентичных условиях: 4-ВП > 2,5-МВП > 2-ВП.

Таким образом, определены кинетические характеристики радикальной гомополимеризации винилпиридинов — константы скорости реакции, порядки реакции, энергия активации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Островерхов В. Г., Вакарчук И. С., Синявский В. Г. Высокомолек. соед. А, 1961, т. 3, № 8, с. 1197.
2. Безумный В. Д., Салейчук Е. К., Алексеева Т. А., Карамышева А. И. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 9, с. 1867.
3. Tidwell P. W., Mortimer I. Q. J. Polymer Sci. A, 1965, v. 3, № 1, p. 369.
4. Чернобай А. В., Тиракьянц Ж. С., Делятицкая Р. Я. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 3, с. 664.
5. Галицкая Н. Б. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ, 1968. 156 с.
6. Boyes A. Q., Strauss U. P. J. Polymer Sci., 1950, v. 22, № 102, p. 463.
7. Осокина М. П. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ, 1976. 208 с.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
26.IV.1983