

температуры и состава, где пластифицированный ПВХ высокоэластичен, первый фактор преобладает, и ΔS_{cm}° положительна. В пределах же стеклообразного состояния смеси роль его незначительна, и ΔS_{cm}° определяется вторым фактором, так что она отрицательна.

Картины энталпии и энтропии смешения, качественно аналогичные описанным, получены для системы ПВХ — диоктиладипинат [11], что указывает на сходство термодинамических характеристик процессов пластификации ПВХ полиэфирным и диэфирным пластификаторами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барштейн Р. С., Ермолаев Г. С. Пласт. массы, 1970, № 10, с. 47.
2. Мойса Ю. Н., Барштейн Р. С. Пласт. массы, 1983, № 1, с. 52.
3. Волченко В. В., Барштейн Р. С. Пласт. массы, 1974, № 9, с. 62.
4. Rabinovich I. B., Machalov A. N., Tsvetkova L. Ya., Khlyustova T. B., Moseyeva Ye. M., Maslova V. A. Acta Polymérica, 1983, B, 34, № 8, S. 482.
5. Gibbs J. H., DiMarzio E. A. J. Chem. Phys., 1958, v. 29, № 3, p. 373.
6. Chag S. S. J. Res. Natl. Bur. Stand., 1977, v. 82, № 1, p. 9.
7. Овчинников Е. Ю., Барштейн Р. С. В кн.: Термодинамика органических соединений. Межвуз. сб. Изд-во Горьк. ун-та, 1982, с. 103.
8. Лебедев Б. В., Литягов В. Я. Термодинамика органических соединений. Межвуз. сб. Изд-во Горьк. ун-та, 1976, с. 89.
9. Паркс Г., Хаффман Г. Свободные энергии органических соединений. М.: ОНТИ, 1936, с. 215.
10. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975. 248 с.
11. Овчинников Е. Ю., Мосеева Е. М., Кирьянов К. В., Рабинович И. Б. Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ. Черкассы. Деп. № 625хп—Д83 — Опубл. в Б. У. ВИНТИ, 1983, № 10, с. 122.

Научно-исследовательский институт
химии при Горьковском государственном
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
29.VI.1984

УДК 541.64:542.952

ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРНОЙ СОЛИ N,N-ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА С α -ХЛОРМЕТИЛНАФТАЛИНОМ

Сабиров Б. Т., Исмаилов И. И., Джалилов А. Т.

Радикальная полимеризация мономеров, содержащих ионогенные группы, характеризуется рядом особенностей, существенно отличающихся от классических закономерностей радикальной полимеризации [1—4].

В настоящей работе впервые исследована радикальная полимеризация новой мономерной четвертичной аммониевой соли N,N-диметиламиноэтилметакрилата с α -хлорметилнафталином (I) в присутствии ДАК в среде этилового спирта при относительно невысоких температурах (293—313 К).

Известно [1, 3], что при полимеризации аминалкиловых эфиров ненасыщенных кислот более эффективными инициаторами являются азосоединения, чем и объясняется выбор ДАК в качестве инициатора.

И синтезировали по методике [1]. ДАК перед употреблением трижды перекристаллизовывалась из раствора этанола, т. пл. 374 К. Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом, исключающим доступ кислорода воздуха. Полимеры осаждали из раствора ацетоном.

Конечные продукты представляют собой белые порошкообразные вещества, растворимые в ДМСО, ДМФА и этиловом спирте. Вязкость растворов полимеров определяли на вискозиметре Уббелоде при 298 К. Электронные спектры поглощения снимали на спектрофотометре СФ-26 с использованием кварцевых кювет толщиной 0,1 см, причем изучение взаимодействия спектральным методом проводили при комнатной температуре.

Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре РЭ-1301, при комнатной температуре, растворы компонентов помещали в капилляр и дегазировали по вакуумной методике.

Экспериментально установили, что I полимеризуется в присутствии ДАК в среде этанола при комнатной температуре с образованием полимера высокой ММ ($[\eta]=2,1$ дL/g). Для установления основных закономерностей реакции радикальной полимеризации мономерной четвертичной аммониевой соли I процесс проводили в широком интервале концентраций четвертичной соли (0,25–1,25 моль/л) и инициатора ДАК (0,01–0,03 моль/л) в среде этанола при 313 К.

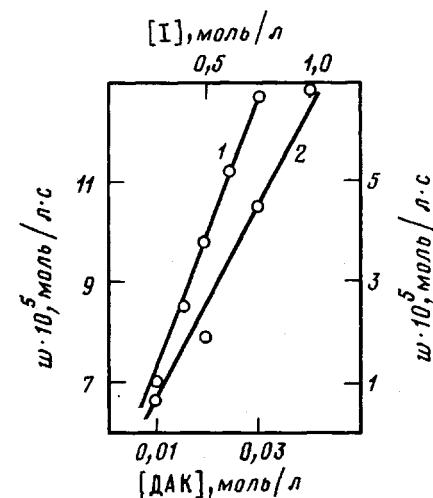
В результате кинетических исследований установили, что скорость полимеризации I возрастает как с увеличением концентрации мономерной соли, так и концентрации ДАК (рис. 1). Для восходящей ветви кривой зависимости скорости полимеризации от концентрации I и ДАК определены порядки реакции, которые оказались равными 1,67 и 0,5 соответственно.

На основании полученных данных можно записать уравнение общей скорости полимеризации четвертичной соли в присутствии ДАК в следующем виде: $w=k[I]^{1,67} \cdot [DAK]^{0,5}$.

Для определения общей энергии активации процесс полимеризации I проводили при различных температурах. Энергия активации равна 62,7 кДж/

Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации I в этиловом спирте при 313 К от концентрации мономера (1) и инициатора (2). Здесь и на рис. 2–4 $[DAK]=0,01$ и $[I]=1,0$ моль/л

/моль, что значительно меньше энергии активации обычной радикальной полимеризации. Последнее наряду с завышенным значением порядка реакции по мономеру (по сравнению с теоретическим) объясняется, по-видимому, участием I, кроме реакции роста цепи, и в других побочных реакциях. Как известно [2], четвертичная соль может участвовать в окислительно-восстановительной системе, в результате чего образуется молекулярное комплексное соединение между реагирующими компонентами. Так, образование молекулярного комплексного соединения между I и ДАК было зафиксировано спектральным методом (рис. 2). Как видно из рисунка, в электронных спектрах наблюдается появление новой полосы поглощения с $\lambda_{\max}=380$ нм (рис. 2, кривые 3, 4), сдвинутой в область больших длин волн по сравнению с полосами поглощения индивидуальных реагентов (для ДАК $\lambda_{\max}=238$ нм (рис. 2, кривая 1), а для I $\lambda_{\max}=344$ нм (рис. 2, кривая 2)). Эта полоса, согласно классической теории Малликена [5–7], свидетельствует об образовании молекулярного комплексного соединения в исследуемой системе. Оптическая плотность полосы с $\lambda_{\max}=380$ нм, характеризующая концентрацию молекулярного комплекса I+ДАК, спектрально регистрируется уменьшением ее интенсивности (кривая 4), что следует отнести к распаду молекулярного комплекса и появлению в реакционной среде инициирующего радикала. Эти данные соответствуют результатам кинетических исследо-



ваний. Именно после индукционного периода, равного 30 мин, начинается полимеризация I в этаноле при 293 К.

Образование молекулярного комплексного соединения в исследуемой системе подтверждается также отсутствием полимеризации в системе без инициатора ДАК, т. е. отсутствием темновой реакции. Кроме того, сравнительно низкая температура реакции, исключающая возможность

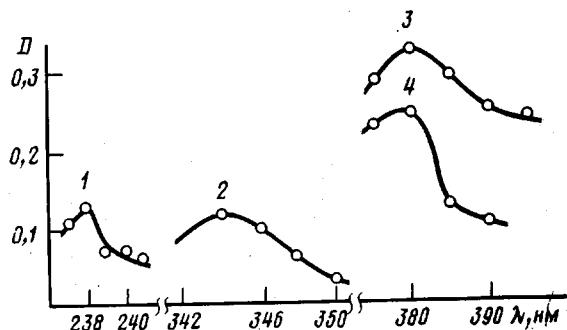


Рис. 2. Электронные спектры поглощения системы I+ДАК в этаноле 1 - ДАК, 2 - I, 3 и 4 - I+ДАК сразу после слияния и через 30 мин

обычного термического распада ДАК, позволяет предположить образование в данной системе молекулярного комплексного соединения, причем свободные радикалы, инициирующие полимеризацию четвертичной соли, возникают при взаимодействии I с ДАК.

Полимеризация мономерной четвертичной аммониевой соли N,N-диметиламиноэтилметакрилата с α -хлорметилнафталином ингибируется в присутствии иминоксильных радикалов 2,2,6,6-тетраметилпиперидил-1-оксила (ТМПО) (рис. 3, кривая 3), гидрохинона (рис. 3, кривая 2), кислорода воздуха, что подтверждает радикальный механизм полимеризации

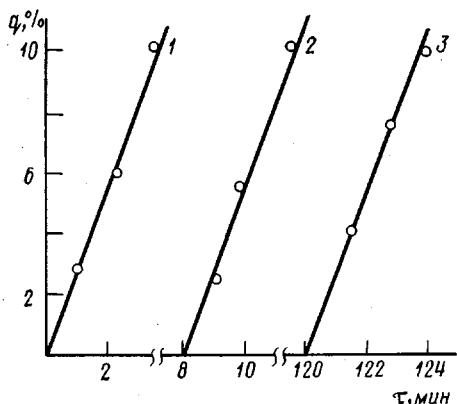


Рис. 3

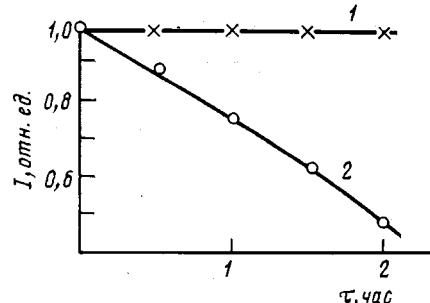


Рис. 4

Рис. 3 Зависимость индукционного периода полимеризации I от природы ингибитора в среде этанола при 308 К. $[In]=4 \cdot 10^{-5}$ моль/л. 1 - без ингибитора, 2 - гидрохинон, 3 - ТМПО, q - конверсия мономера

Рис. 4. Изменение интенсивности сигнала ЭПР радикала ТМПО во времени в этаноле (1) и в системе I+ДАК в этаноле (2). $[TMPO]=0,004$ моль/л

синтезированной соли. Как видно из рис. 3, после окончания периода индукции скорость полимеризации совпадает со скоростью полимеризации I без ингибитора (кривая 1). Радикальный характер полимеризации Iкосвенно зафиксировали методом радикальной «ловушки» в присутствии ТМПО с помощью ЭПР [8]. ТМПО в этаноле дает спектр из

трех линий, интенсивность которых в течение 2 ч не изменялась (рис. 4, кривая 1), а при добавлении в систему ТМПО+этанол мономерной четвертичной соли I и ДАК интенсивность спектральных линий ТМПО во времени падает (рис. 4, кривая 2). Это, по-видимому, объясняется уменьшением концентрации ТМПО в системе за счет связывания его радикалами $\text{CH}_3-\overset{\text{CN}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_3$, что является дополнительным подтверждением ради-

кального характера полимеризации I.

Таким образом, совокупность проведенных кинетических и спектральных исследований позволяет сделать вывод о том, что при взаимодействии I с ДАК образуется инициирующий радикал. Это позволило осуществить радикальную полимеризацию новой мономерной четвертичной аммониевой соли I в присутствии ДАК в среде этилового спирта при относительно невысоких температурах по окислительно-восстановительному механизму.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В. А., Топчиеев Д. А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М.: Наука, 1975. 123 с.
2. Аблякимов Э. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ЛТИ, 1967. 142 с.
3. Аскаров М. А., Мухитдинова Н. А., Назаров А. Полимеризация аминоалкилакрилатов. Ташкент: Фан, 1977. 176 с.
4. Аскаров М. А., Джалилов А. Т. Синтез ионогенных полимеров. Ташкент: Фан, 1978. 160 с.
5. Mulliken R. S. J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, N 1, p. 600.
6. Mulliken R. S. J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, N 3, p. 811.
7. Mulliken R. S. J. Phys. Chem., 1952, v. 56, N 7, p. 801.
8. Трубицына С. Н., Исмаилов И. И., Аскаров М. А. Высокомолек. соед. А., 1978, т. 20, № 11, с. 2608.

Ташкентский политехнический институт
им. Абу Райхана Беруни

Поступила в редакцию
29.VI.1984

УДК 541.64:536.7

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ И МЕХАНИЗМ ФАЗОВОГО РАСПАДА СИСТЕМЫ ПОЛИЭТИЛЕН — ПОЛИИЗОБУТИЛЕН

Андреева В. М., Тюкова И. С., Тагер А. А.,
Глазовская Н. А., Зайцева Л. В.

Система ПЭ — ПИБ — одна из классических несовместимых полимерных композиций. Несовместимость ее компонентов доказана методами рентгенографии [1], электронной микроскопии [2], а также теоретическими расчетами [3]. Однако фазовая диаграмма этой системы отсутствует, и никем не изучался механизм ее фазового распада.

Цель данной работы — изучение фазового равновесия этой системы и исследование механизма и кинетики фазового разделения методом релеевского рассеяния света.

Исследовали промышленный образец ПЭ марки «Алкатен» ($M_n=2,9 \cdot 10^4$) и ПИБ марки П-20, переосажденный ацетоном из толуольных растворов ($M_n=1,86 \cdot 10^6$).

Образцы смесей полимеров готовили в виде пленок, которые отливали из 3%-ных растворов ПЭ и ПИБ, взятых в разных соотношениях, в общем растворителе — ксиоле. Исходные растворы выдерживали для установления равновесия при 393 К в течение 5–6 ч, при этом системы были прозрачными. Пленки толщиной 8–10 мкм отливали на покровных стеклах, растворитель испарялся при 393 К. Полноту его удаления контролировали периодическим взрывающим отдельных проб в процессе испарения. Полученные пленки, содержащие ПЭ от 6 до 90 вес. %, были при 393 К мутными, пленки других составов прозрачными.