

пают по хрупкости пенопластам без меламина. Это, по-видимому, связано с повышенной жесткостью материала, содержащего меламин.

Проведенные исследования показали, что применение меламина в композициях при получении ППУ-ПИ строительного назначения открывает возможность целенаправленного снижения горючести и позволяет получать пеноматериалы, прочные на сжатие и более стойкие к температурным воздействиям.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ямагути Набору, Абэ Масао, Ода Тосио, Исивака Такуми. Заявка Японии № 53-106799, 1978.
2. Smith S. B. Pat. 4426461 (USA), 1984.
3. Masłowski H., Czupryński B., Kozłowski K. Polim.-tworz. wielkocząsteczk. 1984, v. 29, № 3, p. 118.

Технико-сельскохозяйственная академия
г. Быдгощ, ПНР

Поступила в редакцию
14.II.1986

УДК 541.64:542.952

ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1-ВИНИЛБЕНЗИМИДАЗОЛА

Скушникова А. И., Домнина Е. С., Соловьева Э. Д.,
Скворцова Г. Г.

Перспективность использования поливинилимидазолов в качестве высокоэффективных ионитов, термопластичных материалов, обладающих электропроводными свойствами, показана в работах [1, 2]. Несмотря на высокий интерес, проявляемый в последние годы к поливинилазолам, до сих пор ограничено число работ по исследованию кинетических закономерностей полимеризации 1-винилимидазолов [3–6]. Данные о количественных закономерностях радикальной полимеризации 1-винилбензимидазола (ВБИМ) вообще отсутствуют. Ранее было показано, что ВБИМ активно полимеризуется в условиях свободнорадикального инициирования ДАК за счет раскрытия двойной связи винильной группы [7].

Цель настоящего исследования – изучение кинетических закономерностей радикальной полимеризации ВБИМ при проведении реакции в этаноле в широком интервале концентраций мономера.

ВБИМ (т. кип. 403 К/399,9 Па, n_D^{20} 1,6260) синтезирован взаимодействием бензимидазола с ацетиленом [1]. Очистку мономера, растворителей, заполнение реакционных сосудов в вакууме проводили по методике, описанной в работе [3]. Полимеризацию ВБИМ исследовали в этаноле и в массе мономера в условиях радикального инициирования ДАК при 323–343 К. Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом при степенях превращения мономера в полимер до 5–10%. Процесс полимеризации ВБИМ в массе мономера проводили до 10–11% конверсии, ММ полимеров определяли в этаноле изопиестическим методом. Коэффициент контракции для ВБИМ при 333 К равен 0,1612. Полимер высаживали из растворов диэтиловым эфиром.

Исследованием кинетики радикальной полимеризации ВБИМ в этаноле в интервале концентраций мономера $(0,25–1,0) \cdot 10^3$ моль/м³ показано, что общая скорость процесса подчиняется уравнению $w = k[M]^{1,15}[I]^{0,5}$, характерному для классической радикальной полимеризации винильных мономеров в растворе. Эффективная константа скорости полимеризации $0,83 \cdot 10^{-7}$ (при 323 К; $1,92 \cdot 10^{-7}$ (при 333 К) и $4,84 \cdot 10^{-7}$ м³/моль·с (при 343 К). Величина эффективной энергии активации полимеризации ВБИМ

в этаноле в температурном интервале 323–343 К составляет 79,5 кДж/моль. Изучена ингибиованная свободным радикалом N-(1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидил) ацетамидом радикальная полимеризация ВБИМ и определены скорости инициирования и величина отношения $k_p/k_0^{0,5}$ при 323–343 К (таблица). Из температурной зависимости $k_p/k_0^{0,5}$ найдено значение $E_p - \frac{1}{2} E_0 = 26,3$ кДж/моль.

Исследованием зависимости скорости полимеризации ВБИМ от концентрации мономера (рис. 1) показано, что при низких концентрациях мономера скорость реакции возрастает линейно с концентрацией мономера.

**Полимеризация ВБИМ в этаноле в присутствии
N-(1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидил)ацетамида (1,3–3,3 моль/м³)**

T, K	[M] · 10 ⁻³	[ДАК] · 10 ⁻¹	$w_0 \cdot 10^2$	$w_{ин} \cdot 10^4$	$k_p/k_0^{0,5} \cdot 10^6$, м ^{3/2} ·моль ^{0,5} ·с ^{0,5}	\bar{v}^*
	моль/м ³	моль/м ³	моль/м ³ ·с			
323	0,51	5,1	0,81	1,76	3,75	32
333	0,51	5,0	1,89	6,2	4,73	21
343	0,47	4,7	5,31	25,0	7,08	15

* Средняя длина кинетической цепи.

В области высоких концентраций ВБИМ (более 1,0 · 10³ моль/м³) наблюдается постепенное отклонение от прямолинейной зависимости скорости полимеризации от концентрации мономера и тенденция к переходу реакции на нулевой порядок по мономеру. Изучением кинетики полимеризации ВБИМ в концентрационном интервале мономера (0,5–2,2) · 10³ моль/м³ установлено, что общая скорость процесса описывается уравнением $w = k[M]^{0,75}[I]^{0,87}$, которое свидетельствует о протекании реакции не по обычным кинетическим закономерностям радикальной полимеризации. Величина эффективной энергии активации возрастает до 105,0 кДж/моль. Отклонения от классической радикальной полимеризации, отмеченные также для 1-винилимидазола в работах [5, 6], по-видимому, обусловлены наличием вырожденной передачи цепи через молекулы мономера.

Для подтверждения этого предположения исследовали кинетику полимеризации ВБИМ в массе мономера, исключающую возможность передачи цепи на растворитель, в присутствии ДАК, передачей цепи на который можно пренебречь [8]. Константу передачи цепи на мономер c_m определяли по уравнению

$$\frac{1}{P_n} = \frac{k_0}{k_p^2} \frac{w}{[M]^2} + c_m \quad (1)$$

Изучена зависимость $1/P_n$ от скорости полимеризации ВБИМ, которую варьировали при 333 К изменением концентрации инициатора от 2,0 · 10⁻³ до 8,0 · 10⁻³ моль/м³ (рис. 2). Отсюда получено значение $c_m = 1,23 \cdot 10^{-2}$. Графическим решением кинетического уравнения полимеризации, учитывающего реакцию вырожденной передачи цепи через мономер [5],

$$\frac{k_0}{k_p^2} \frac{w}{[M]^2} + \frac{2c_m}{k_p} w - w_{ин} = 0 \quad (2)$$

найдено значение отношения $c_m/k_p = 0,405 \cdot 10^{-3}$. При решении уравнения (2) принимали, что $k_{ДАК} = 12 \cdot 10^{-6}$ с⁻¹ (333 К), эффективность инициирования $f = 0,6$. Полученные константы подтверждают определенное наличие передачи цепи на мономер.

Таким образом, исследованием кинетики радикальной полимеризации ВБИМ в этаноле в различных концентрационных интервалах мономера показано, что при проведении радикальной полимеризации данного мономера в области его малых концентраций она подчиняется закономерностям,

характерным классической радикальной полимеризации винильных мономеров. Полученные величины $k_p/k_0^{0.5}$, $E_p - 1/E_0$ свидетельствуют о большей реакционной способности ВБИМ в радикальной полимеризации по сравнению с 1-ванилимидацолом [3]. В области высоких концентраций мономера (более $1,0 \cdot 10^3$ моль/м³) наблюдается тенденция к переходу реакции на нулевой порядок по мономеру и первый по инициатору, связанная с наличием вырожденной передачи цепи на мономер. Обрыв кинетической цепи в данных условиях может происходить не только в результате реком-

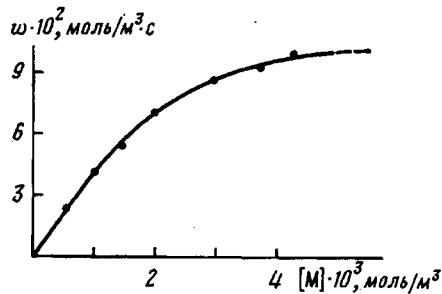


Рис. 1. Зависимость скорости радикальной полимеризации ВБИМ в этаноле от концентрации мономера. $[ДАК] = 6,4 \cdot 10^{-3}$ моль/м³

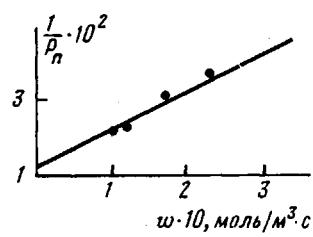


Рис. 2. Зависимость $1/P_n$ от скорости полимеризации ВБИМ в массе мономера

бинации растущих радикалов, но и в результате взаимодействия растущего радикала с мономером, отличного от такого взаимодействия при реакции роста цепи, приводящего к образованию неактивных радикалов и замедлению скорости полимеризации. Вероятность такого взаимодействия возрастает с увеличением концентрации мономера.

ЛИТЕРАТУРА

- Ласкорин Б. Н., Жукова Н. Г., Гришина О. Н., Скворцова Г. Г., Домнин Е. С., Островский С. А. Журн. прикл. химии, 1982, т. 35, № 3, с. 555.
- Михантьев Б. И., Вощев В. С., Калмыков В. В., Гридин С. А. В кн.: Тр. Воронеж. ун-та. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1972, т. 95, № 2, с. 11.
- Скушникова А. И., Домнин Е. С., Скворцова Г. Г. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 5, с. 372.
- Скушникова А. И., Домнин Е. С., Скворцова Г. Г. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 11, с. 802.
- Bamford C. H., Schofield E. Polymer, 1981, v. 22, № 9, p. 1227.
- Bamford C. H., Schofield E. Polymer, 1983, v. 24, № 4, p. 433.
- Скворцова Г. Г., Домнин Е. С., Глазкова Н. П., Ивлев Ю. Н., Чипанина Н. Н. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 3, с. 587.
- Baysal B., Tobolsky A. V. J. Polymer Sci., 1952, v. 8, № 5, p. 529.

Иркутский институт органической химии
СО АН СССР

Поступила в редакцию
17.II.1986