

**ПРИМЕНЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОЗОНОЛИЗА
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЛУБИНЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В РАСТВОРЕ**

Позняк Т. И., Карапетян З. А., Лисицын Д. М.

Для определения теплоты полимеризации виниловых мономеров в растворителях, активных к озону при 273 К, предложено применение метода низкотемпературного озонолиза. Определена теплота полимеризации MMA в 50 об.% бензола, равная 58,82 кДж/моль.

Глубину полимеризации Γ как в массе, так и в растворе, удобно определять высокочувствительным методом озонирования остаточных двойных связей в полимеризате [1, 2]. При использовании растворителей, инертных к озону (четыреххлористый углерод, хлороформ, гептан, гексан и другие), обычно достаточно температура реакционной ячейки 273 К (температура тающего льда). Но ряд растворителей, обычно используемых в полимеризации (бензол, толуол, ацетон, ацетонитрил и т. п.), взаимодействуют с озоном при данных условиях с заметными скоростями. Это осложняет либо делает непригодным метод озонирования, поскольку расход озона на взаимодействие с растворителем становится соизмеримым или превосходит расход на остаточные двойные связи. Тогда необходимо повысить селективность реакции озонирования, которая определяется соотношением скоростей основной и побочной реакций.

Энергия активации озонирования связей C=C (2–8 кДж/моль) значительно ниже энергии активации активных к озону растворителей (например, для ароматических растворителей 42–63 кДж/моль) [3], поэтому понижением температуры реакции удалось замедлить скорость озонирования растворителя, оставив скорость реакции со связью C=C практически неизменной. Это приводит к понижению или исключению фона растворителя [2]. Например, при температуре реактора 233±2 К (смесь этанола с твердой углекислотой) ацетон и ацетонитрил совершенно не озинируются, бензол озинируется слабо, а скорость озонирования MMA остается практически той же, что и при 273 К.

Мы применили низкотемпературный озонолиз для исследования радикальной полимеризации MMA в 50 об.% бензола при 333 К, инициатор – [ДАК]=7,7·10⁻² моль/л. Тепловыделение регистрировали на калориметре ДАК-1-1, остаточную ненасыщенность в полимерном субстрате определяли озонолизом при 233±2 К на приборе АДС-4М. Для приготовления растворов полимерного субстрата, MMA и бензола, а также в качестве среды в реакторе использовали 1,2-дихлорэтан. Методики описаны в работе [4]. Глубину полимеризации (в %) определяли по формуле, в которой учитывали фон растворителя в полимерном субстрате (в данном случае бензола)

$$\Gamma = \left[1 - \frac{\left(S_p m_p \delta_p \right)}{m_p \delta_m} \frac{m_m}{S_m} \right] 100,$$

где m_p и m_m – массы полимеризата и мономера, введенных в реактор, г/см³; S_p , S_m и S_p – относительные количества озона, поглощенного в полимеризате, мономере и растворителе, по интегральной шкале прибора АДС-4М; δ_m и δ_p – доли мономера и растворителя в полимеризате; d_p – плотность растворителя, г/см³.

По четырем измерениям получили средние значения глубины полимеризации – 99,63±0,04%, тепловыделения – 569,57±9,2 кДж/г, что позволяет рассчитать теплоту полимеризации $q=57,23\pm0,96$ кДж/моль. Это значение близко к величине, найденной для полимеризации MMA в массе $q=58,82\pm0,67$ кДж/моль [1], что подтверждает литературные данные об отсутствии аномалий полимеризации MMA в бензоле [4].

Таким образом, метод низкотемпературного озонолиза позволяет определять теплоту полимеризации виниловых мономеров в растворителях, озинирующихся при 273 К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карапетян З. А., Атовмян Е. Г., Рошупкин В. П., Смирнов Б. Р. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 2, с. 303.
2. Позняк Т. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1981, 13 с.
3. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974, с. 71, 212.
4. Schulz G. V., Harborth G. Angew. Chemie. 1947, B. 59, № 3, S. 90.

Отделение Института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
25.III.1986