

УДК 541.127+542.952.6

ՎԻՆԻԼՔԼՈՐԻԴԻ ԵՎ ՎԻՆԻԼՔՈՒՏԻՐԱՏԻ ՀԱՄԱՏԵԿ
ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ. II

Մ. Ա. ԶԻՆԻԳԱՐՅԱՆ. Հ. Ե. ՀԱԿՈՐՅԱՆ և Մ. Հ. ԲԱՐՍԵՆԻՅԱՆՍԱՆ

Երևանի Կ. Մարքսի անվան պոլիտեխնիկական ինստիտուտ

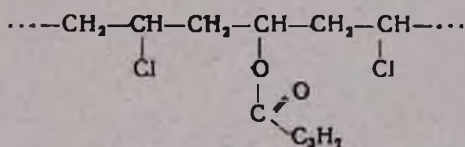
Ստացվել է 10 X 1967

Գարդել ենք, որ վինիլքլորիդի և վինիլքլոտիրառի համատեղ պոլիմերացման արագությանը կախված է ջերմաստիճանից, պրոցեսի խորությունից և ելանյութային խառնուրդում մոնոմերների հարաբերությունից: Վինիլքլորիդի պոլիմերացման ավելի փոքր ինդուկցիոն շրջան է նախորդում, քան վինիլքլոտիրառի կամ համատեղ պոլիմերացմանը: Վինիլքլոտիրառի ինդուկցիոն շրջանի մեծացումը փոքրանում է ալիլվացման էներգիան, որի հետևանքով էլ համատեղ պոլիմերացման արագությունը զերազանցում է առանձին պոլիմերացման արագությունը: Նրա ամենամեծ արժեքն ստացվում է ելանյութային մոնոմերների էկվիմոլեկուլային հարաբերության դեպքում: ¹

Համատեղ պոլիմերացման սկզբում վինիլքլոտիրառի պարունակության աճման հետ մեծանում է և պոլիմերի լուծույթի մածուցիկությունը, իսկ պոլիմերացման տեղում մեծացման հետ այն մնում է համարյա անփոփոխ:

Նկ. 8, ադ. 2, դրահան վկայակոչ. 5:

Վինիլքլոտիրառը հեշտությամբ պոլիմերանում է վինիլքլորիդի հետ՝ մոնոմերների ցանկացած հարաբերությամբ: Ստացված համատեղ պոլիմերների բաղադրությունն ու հատկությունները կախված են ելանյութային խառնուրդում մոնոմերների հարաբերությունից և համատեղ պոլիմերացման պայմաններից: Համատեղ պոլիմերների կառուցվածքն արտահայտվում է



ֆորմուլայով, որում առանձին մոնոմերային խմբերը պարբերաբար չեն կրկնվում:

Նախորդ աշխատանքում [1] բերված մոնոմերների հարաբերական ակտիվությունների արժեքները ($r_1 = 1,75 \pm 0,08$, $r_2 = 0,55 \pm 0,05$) ցույց են տալիս, որ երկու տարբեր աճող ռադիկալների հետ փոխազդելիս վինիլքլորիդը ավելի ակտիվ մոնոմեր է, քան վինիլքլոտիրառը [2]: Քանի որ $r_1 > r_2$, ապա սկզբնական շրջանում ստացված համատեղ պոլիմերը համեմատաբար ավելի հարուստ է վինիլքլորիդով, քան մոնոմերային խառնուրդը:

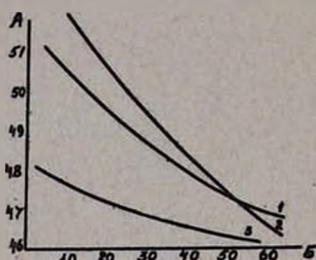
Փ Ո Ր Զ Ն Ե Կ Ա Ն Մ Ա Ս

Վինիլքլորիդի և վինիլքլոտիրառի համատեղ պոլիմերացումը կատարել ենք զոդված ամպուլներում՝ ելանյութային խառնուրդի $0,100^{00}_{10}$ մոլային հա-

րաբերություններ, 30, 40, 50° ջերմաստիճաններում և ազդիզովարագաթթվի դինիտրիլի ներկայությամբ: Յուրաքանչյուր փորձում որոշվել է պոլիմերի ելքը կախված ժամանակից, քլորի պարունակությունը առանձին նմուշներում և նրանց նոսր լուծույթների մածուցիկությունը: Համատեղ պոլիմերի ելքը որոշել ենք լուծույթից էթիլ-ալկոհոլով նրա նստեցմամբ:

Վինիլբուտիրատի պարունակության մեծացման հետ համատեղ պոլիմերը դառնում է լավ լուծելի, ուստի նրա նստեցման համար ալկոհոլի փոխարեն օգտագործել ենք սկիպիդար: Պոլիմերացումը կատարել ենք մութ տեմպերատուրում, հաստատուն ջերմաստիճանում, $\pm 0,5^\circ$ ճշտությամբ:

Փորձերի արդյունքներն ամփոփված են 1—2 աղյուսակներում և 1—6 գծանկարներում:



Գծ. 1. Պոլիմերում Cl-ի պարունակության կախումը կոնվերսիայից. A — Cl-ի $\%$ համատեղ պոլիմերում, B — կոնվերսիայի $\%$, վինիլբուտիրատի մոլ. $\%$ 1 — 10, 30°, 2 — 10, 50°, 3 — 50, 50°:

Պարզվել է, որ մոնոմերների կոնվերսիայի մեծացման հետ փոքրանում է Cl-ի պարունակությունը պոլիմերում. հետևաբար վինիլքլորիդը ավելի արագ է ռեակցիայի մեջ մտնում պրոցեսի սկզբում: Ջերմաստիճանի բարձրացման դեպքում այս օրինաչափությունն էլ ավելի ցայտուն է երևում (տես գծ. 1):

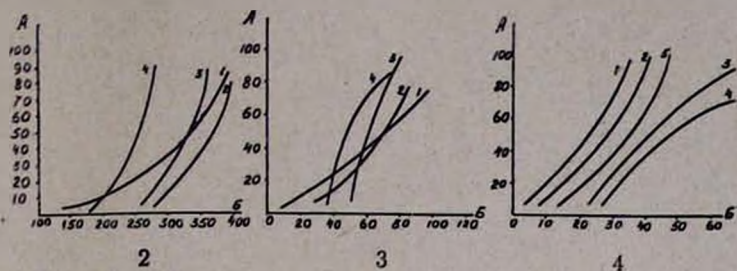
Որոշված է պոլիմերացման արագության փոփոխությունը կախված մոնոմերների հարաբերությունից, ջերմաստիճանից և պոլիմերացման խորությունից:

Արդյունքները ամփոփված են 2, 3 և 4 գծանկարներում:

Մաքուր վինիլբուտիրատը ցածր ջերմաստիճաններում պոլիմերացման համարյա չի ենթարկվում նուրիսկ 400 ժամից հետո 30°-ում, 40°-ում՝ 120 ժամից հետո, սկսում է պոլիմերանալ 10 ժամից հետո միայն 50°-ում: Մոնոմերային խառնուրդում վինիլբուտիրատի ավելացմամբ մեծանում է պոլիմերացման ինդուկցիոն շրջանը, սակայն պոլիմերացումն սկսվելուց հետո այն ընթանում է մեծ արագությամբ: Օրինակ, 30°-ում մաքուր վինիլքլորիդի պոլիմերիզացումն սկսվում է 100 ժամից հետո և 300 ժամում պոլիմերի տոկոսը կազմում է ընդամենը 31, 10% վինիլբուտիրատի պարունակության դեպքում այն սկսվում է 270 ժամից հետո և 340 ժամում պոլիմերի տոկոսը հասնում է 31-ի, 30% դեպքում սկսվում է 250 ժամից հետո և 310%-ի է հասնում 310 ժամում, իսկ 40%-ի դեպքում՝ 180 ժամից հետո և 230 ժամում պոլիմերի տոկոսը հասնում է 31-ի, 270 ժամում՝ 90-ի:

Այսպիսով, վինիլքլորիդի և վինիլբուտիրատի համատեղ պոլիմերացման արագությունը գերազանցում է առանձին մոնոմերների պոլիմերացման արագության և վինիլբուտիրատի քանակության ավելացմամբ մեծանում է պոլիմերացման արագությունը, ընդ որում ամենամեծ արագությունը նկատվում է ելանյութային խառնուրդում մոնոմերների էկվիմոլեկուլային հարաբերու-

թլան դեպքում, Այս կարելի է բացատրել, ըստ երևույթին, պոլիվինիլ-քլորաիրատտին աճող ռադիկալի տրոսակարգ բարձր ռեակցիոն ակտիվությամբ, որը պայմանավորված է նրա աննշան ռեզոնանսային կալունությամբ, ինչ-պես վինիլացետատային աճող ռադիկալի դեպքում (Q ֆակտորը՝ 0,02):



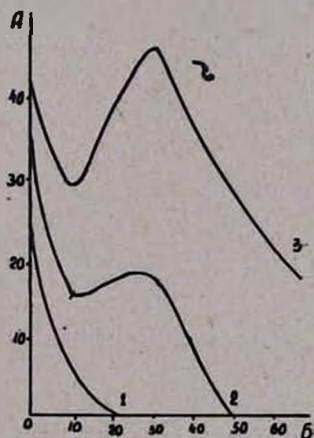
Գծ. 2. Համատեղ պոլիմերացման կինետիկ կորերը 30° -ում: A — պոլիմերի պարունակությունը, կշռ. $\%$; B — ժամանակը, ժամ: վինիլքլորատի մոլ. $\%$ 1 — 0, 2 — 10, 3 — 30, 4 — 50:

Գծ. 3. Համատեղ պոլիմերացման կինետիկ կորերը 40° -ում: A — պոլիմերի պարունակությունը, կշռ. $\%$; B — ժամանակը, ժամ:

Գծ. 4. Համատեղ պոլիմերացման կինետիկ կորերը 50° -ում: A — պոլիմերի պարունակությունը, կշռ. $\%$; B — ժամանակը, ժամ:

Ջերմաստիճանի բարձրացմամբ մեծանում է պոլիմերացման արագությունը. եթե 30° -ում վինիլքլորիդն սկսում է պոլիմերանալ 100 ժամ տաքացնելուց հետո և 300 ժամում պոլիմերանում է ընդամենը 31 տոկոսով, ապա 40° -ում պոլիմերացումը սկսվում է 1 ժամից հետո և 31 տոկոսի է հասնում

Գծ. 5. Պոլիմերի ելքի կախումը խառնուրդի բաղադրությունից 40° -ում: A — պոլիմերի բաղադրությունը, կշռ. $\%$; B — վինիլքլորատի պարունակությունը, մոլ. $\%$, 1 — 30 ժամ, 2 — 50 ժամ, 3 — 80 ժամ:



ընդամենը 50 ժամում: Այդ օրինաչափությունը դիտվում է նաև համատեղ պոլիմերացման դեպքում, ընդ որում 40° -ում նույնպես ամենամեծ արագությունը դիտվում է մոնոմերների էկվիմոլեկուլային հարաբերության դեպքում, Ջերմաստիճանի հետագա բարձրացմամբ (50°) ընկնում է համատեղ պոլիմերացման արագությունը, մինչդեռ վինիլքլորիդի պոլիմերացման արագությունն աճում է և 35 ժամում հասնում է 95% -ի: Այս հակասությունը պարզելու համար ուսումնասիրել ենք մոնոմերների ակտիվացման էներգիաները տարբեր հարաբերությամբ խառնուրդները 40 և 50° պոլիմերացնելիս:

Պարզվեց, որ ակտիվացման էներգիան ախճան ավելի փոքր է, որքան սկզբնական խառնուրդում վինիլբուտիրատի պարունակությունը մոտենում է 50 մոլային տոկոսի (տես գծ. 6): Ուստի պետք է ենթադրել, որ բարձր ջերմաստիճանում պոլիմերացման արագության առավելագույն արժեքի շեղումը էկվիմոլեկուլային հարաբերությունից դեպի վինիլբուտիրատի պարունակության նվազումը կատարվում է շնորհիվ այն բանի, որ պոլիմերացման արագության վրա որոշակի ազդեցություն են ունենում շղթայի խզման և փոխանցման պրոցեսները [3]:

Պոլիմերացման տեղությունից կախված նրա արագության փոփոխությունը երևում է 5 գծանկարում: Կոնվերսիայի մեծացմամբ համատեղ պոլիմերացման արագությունն սկզբում ընկնում է, հասնում առավելագույնի՝ վինիլբուտիրատի 30% պարունակության դեպքում, և ապա նորից ընկնում:

Աղյուսակ 1

Լուծույթների մածուցիկության կախումը կոնվերսիայից, ջերմաստիճանի և խառնուրդի սկզբնական բաղադրությունից [4, 5]

Պոլիմերացումը, 0/0	Լուծույթի կոնցենտրացիան, 0/0	Հուման ժամանակը (վրկ)	$\eta_{\text{հա}}$	$\frac{\eta_{\text{հա}}}{C}$	Պոլիմերացումը, 0/0	Լուծույթի կոնցենտրացիան, 0/0	Հուման ժամանակը (վրկ)	$\eta_{\text{հա}}$	$\frac{\eta_{\text{հա}}}{C}$
	40°					50°			

Վինիլբուտիրատի առանց վինիլբուտիրատի

8,90	0,2140	115,2	0,265	0,278
15,0	0,2038	122,0	0,298	0,421
20,2	0,2034	129,6	0,379	0,865
29,6	0,2122	138,7	0,475	0,218
40,0	0,2094	149,5	0,591	0,825

Վինիլբուտիրատ 100% մոլային

4,50	0,2014	12,50	0,330	1,638	4,72	0,2108	117,0	0,245	1,125
8,95	0,2022	127,5	0,356	1,766	9,25	0,2122	120,0	0,278	1,297
16,71	0,2180	130,5	0,389	1,782	17,10	0,2098	123,5	0,315	1,502
21,20	0,2195	132,5	0,420	1,930	—	—	—	—	—
30,05	0,2022	135,0	0,437	2,131	31,25	0,2200	135,1	0,438	1,992
38,32	0,2012	135,5	0,441	2,182	37,60	0,2109	145,2	0,545	2,442
48,02	0,2102	135,0	0,438	2,032	48,8	0,2124	147,0	0,565	2,658
68,26	0,2220	134,5	0,430	1,935	70,0	0,2202	139,5	0,485	2,200

Աղյուսակի տվյալներից երևում է, որ 40°-ում պոլիմերացման տոկոսի մեծացմամբ մեծանում է պոլիմերի նույն կոնցենտրացիայի լուծույթի մածուցիկությունը: Այսպես, օրինակ, վինիլբուտիրատի 8,90% պոլիմերացման խորության դեպքում բերված մածուցիկությունը կազմում է 1,278, իսկ 40-ի դեպքում՝ 2,825: Միևնույն պայմաններում համատեղ պոլիմերի (10% վինիլբուտիրատ) բերված մածուցիկությունը պոլիմերացման սկզբում ավելի մեծ է, քան վինիլբուտիրատային պոլիմերի մածուցիկությունը: 50°-ի դեպքում պոլիմերացման խորացման հետ բերված մածուցիկության աճն ավելի զգալի է: Այդ պետք է բացատրել նրանով, որ բարձր ջերմաստիճանում պոլիմերացման խորացման հետ ստացվում են ավելի երկար շղթաներ:

Ինչպես մոնոմերների պոլիմերացման, այնպես էլ համատեղ պոլիմերացման ժամանակ, ակտիվացման էներգիաները հաշվված են պրոցեսի սկզբնական շրջանի համար, որում կինետիկական կորերն ունենում են ուղղադիրժ բնույթ: Այդ նպատակով որոշվել են 40° և 50° -ում պոլիմերացման սեակցիայի արագության հաստատունները:

Պոլիմերացման պրոցեսի ակտիվացման էներգիայի արժեքներից երեւում է, որ ելանյութային խառնուրդում վինիլբուտիրատի կոնցենտրացիայի մեծացմամբ ակտիվացման էներգիան փոքրանում է:

Ելնելով կատարված փորձերի տվյալներից և կինետիկական կորերից, հաշվել ենք պոլիմերացման պրոցեսի ակտիվացման էներգիան տարբեր հարաբերությամբ մոնոմերների համատեղ պոլիմերացման համար:

Կատարված փորձերի և հաշվումների արդյունքները բերված են 2 աղյուսակում:

Աղյուսակ 2
Արագության հաստատունների և ակտիվացման էներգիաների արժեքները

Վինիլբուտիրի և վինիլբուտիրատի հարաբերությունը ելանյութային խառնուրդում, (մոլ, %)	Խառնուրդի միջին մո- լեկուլային կշիռը	Արագության հաստա- տուններ, $\frac{q}{\text{մոլ}}$ ժամ		Ակտիվաց- ման էներ- գիան
		40°	50°	
100,0	62,5	$9,45 \cdot 10^{-2}$	$39,21 \cdot 10^{-2}$	14244
90:10	66,65	$8,67 \cdot 10^{-2}$	$31,4 \cdot 10^{-2}$	13041
70:30	77,25	$21,7 \cdot 10^{-2}$	$29,4 \cdot 10^{-2}$	7217
50:50	88,25	$31,4 \cdot 10^{-2}$	$33,6 \cdot 10^{-2}$	495

КИНЕТИКА СОВМЕСТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА С ВИНИЛБУТИРАТОМ. II

М. А. ЧИЛИНГАРЯН, А. Е. АКОПЯН и М. Г. БАРХУДАРЯН

Р е з ю м е

Изучена кинетика сополимеризации винилхлорида с винилбутиратом.

Установлено, что полимеризация винилхлорида в присутствии динитрила азонизомасляной кислоты требует меньшего индукционного периода, чем полимеризация винилбутирата и сополимеризация винилхлорида с винилбутиратом.

С увеличением концентрации винилбутирата в исходной смеси уменьшается энергия активации.

Сополимеризация протекает с максимальной скоростью при эквимолекулярном соотношении мономеров в исходной смеси: с увеличением температуры оно смещается в сторону уменьшения содержания винилбутирата.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. А. Чилингарян, А. Е. Акопян, М. Г. Бархударян, Арм. хим. ж., 20, 428, (1967).
2. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, ИЛ, Москва, 1953.
3. ЖПХ, 28, 282 (1956).
4. R. A. Hayes, J. Polym. Sci., 11, 531 (1953).
5. В. Н. Рейх, Б. А. Фрайберг, Методы технического контроля качества синтетических каучуков и латексов, Госхимиздат, Ленинград (1951).