

УДК 678.7—13

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН Армянской ССР С. Г. Мацюн,

С. Л. Энфиаджян, В. А. Даниелян, Л. А. Сарисян

Изучение процесса радикальной сополимеризации и теломеризации
 бинарной системы с передачей цепи на сомономер на примере
 винилацетат-гексахлорбутадиен

(Представлено 15/VIII 1977)

Как было показано в нашей работе (1) при свободно-радикальной сополимеризации винилацетата (ВА) и гексахлорбутадиена—1,3 (ГХБ), с увеличением содержания ГХБ в исходной смеси мономеров, молекулярная масса продукта резко падает; при этом скорость процесса постепенно убывает, вплоть до полного ингибирования. Совокупность приведенных данных наряду с малым содержанием ГХБ в полученном сополимере (6—7 мол.%) с большой вероятностью указывают на процесс передачи цепи на ГХБ с образованием теломеров, который протекает параллельно с сополимеризацией.

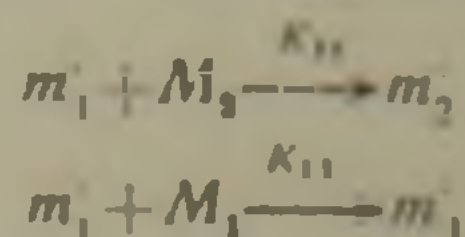
Поскольку такие бинарные системы могут встречаться нередко, в настоящей работе нами выведено модифицированное дифференциальное уравнение сополимеризации с учетом акта передачи цепи.

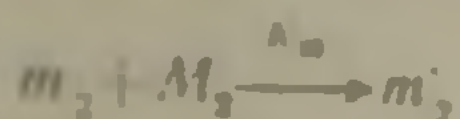
Известно, что при бинарной сополимеризации, в случае, когда один из мономеров, например M_2 (ГХБ), не гомополимеризуется но сополимеризуется ($r_2=0$, так как $k_{22}=0$ а k_{12} , $k_{21}\neq 0$), при $M_1=0$ состав сополимера асимптотически стремится к чередующемуся и эквимолярному составу ($1:1$) и при этом зависимость молярного отношения звеньев в сополимере от отношения исходных молярных концентраций мономеров описывается уравнением

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} r_1 + 1.$$

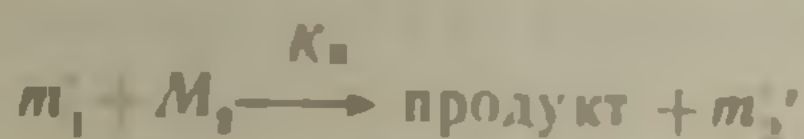
В нашем случае, при всем подобии с этими условиями, до предельно малой концентрации M_1 (ВА) состав сополимера очень далек от эквимолярности.

В общем случае, при сополимеризации двух мономеров (M_1) и (M_2), кроме четырех элементарных реакций роста

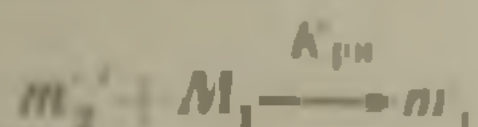




должны быть учтены также следующие две реакции:
а) передача цепи от растущего конца m_1 к M_2 с отрывом атома (в нашем случае хлора) и генерацией радикала m_2'



и б) реиницирование роста цепи:



Составление двух дифференциальных уравнений расхода мономеров M_1 и M_2 , и условия равенства скоростей взаимного превращения растущих радикалов m_1 и m_2' (с принятием приближения равной активности m_2 и m_2' при присоединении к M_1) и несложные математические операции приводят к уравнению:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{1 + F \frac{K_{11}}{K_{12} + K_{21}}}{1 + \frac{K_{22}}{F(K_{12} + K_{21})}} \quad (1)$$

где $F = \frac{[M_1]}{[M_2]}$.

Выведенная формула позволяет определить наборы констант, стоящих в правой части равенства (1), с дальнейшим определением значений K_{11} и K_{21} и значений r_1 и r_2 . В частном случае, когда один из мономеров, в нашем случае ГХБ (M_2), не гомополимеризуется, т. е. $K_{22} = 0$, уравнение (1) принимает вид:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = F \frac{K_{11}}{K_{12} + K_{21}} + 1,$$

что, после деления знаменателя и числителя дроби в правой части на K_{11} , приводит к уравнению:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{m_1}{m_2} = F \frac{1}{\frac{1}{r_1} + C_n} + 1, \quad (2)$$

Выведенная формула (2) представляет уравнение прямой линии, где

$C_n = \frac{K_{21}}{K_{11}}$ — константа передачи цепи на M_2 . Константа передачи цепи

C_n на ГХБ для системы ВА—ГХБ определялась из наклона зави-

сности $1/P_n = f\left(\frac{[ГХБ]}{[ВА]}\right)$ (рис. 1), при очень малых concentra-

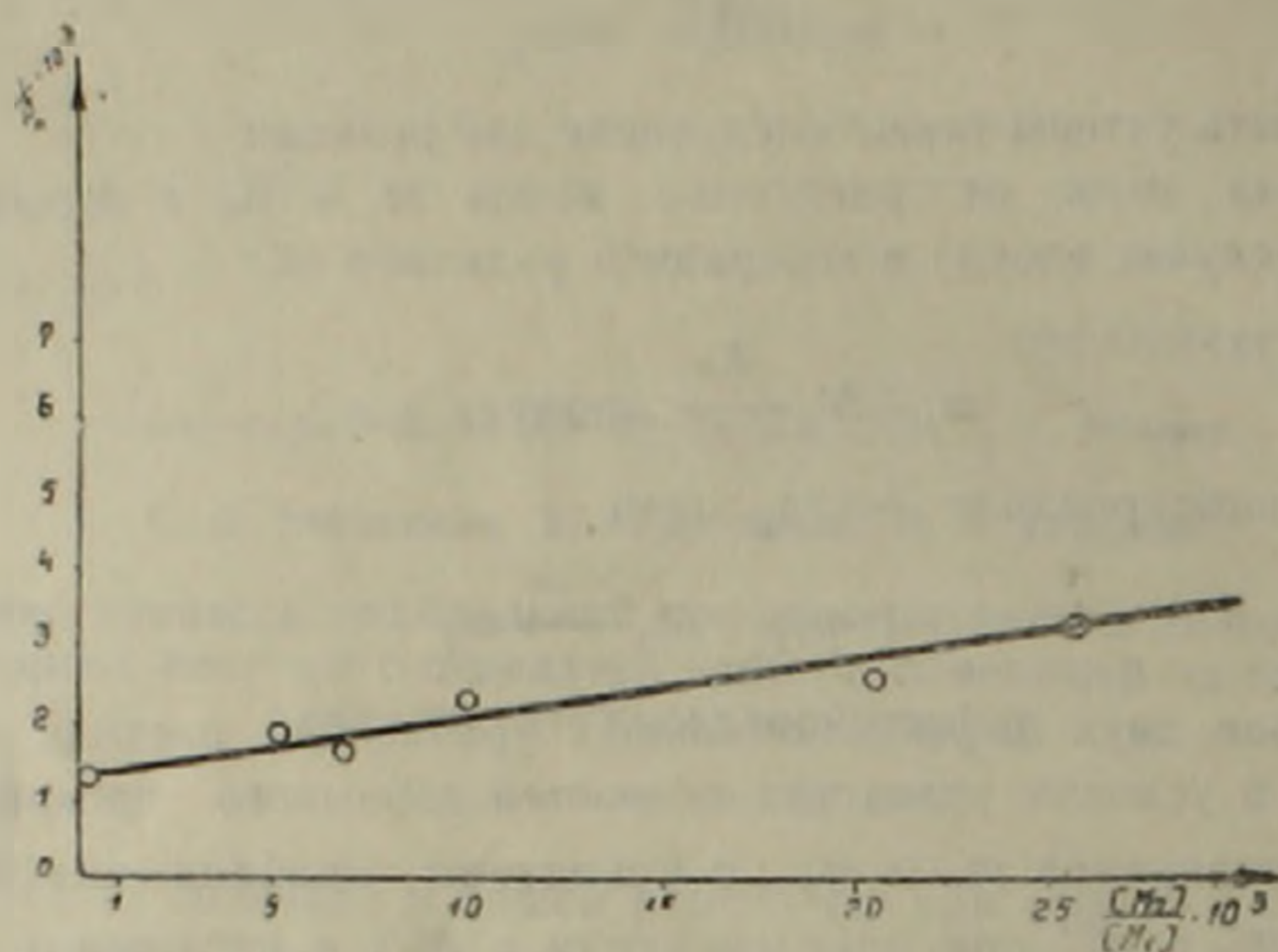


Рис. 1 Зависимость обратной степени полимеризации от отношения концентраций мономера-передатчика цепи ГХБ к концентрации ВА

циях ГХБ (0,5—2,5 мол. %), для сохранения постоянства скорости полимеризации ВА ($v_{пол.}$) и первого члена правой части уравнения;

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1+l}{2} \frac{K_0 v_{пол.}}{K_p^2 [ВА]^2} + C_n \frac{[ГХБ]}{[ВА]}$$

где P_n —среднечисловая степень полимеризации поливинилацетата (ПВА), l —доля диспропорционирования в обрыве цепей, K_p —константа скорости реакции роста цепей ПВА (K_{11}), K_0 —константа скорости реакции бимолекулярного обрыва цепи.

Таблица 1

Результаты сополимеризации ВА с небольшим содержанием ГХБ в массе в присутствии 0,5 мол. % перекиси бензонла, при температуре 80°C

Содержание в исходной смеси, мол. %		Время реакции, мин.	Выход сополимера, %	[η] сополимера в бензоле, дл/г, 30°C.	Среднечисловая молекулярная масса, $\bar{M}_n$	$\frac{1}{P_n} \cdot 10^3$	$\frac{[ГХБ]}{[ВА]} \cdot 10^3$
ВА	ГХБ						
100	—	4—4,5	12,49	0,547	65880	1,307	—
99,5	0,5	5—6	15,22	0,452	48570	1,771	5,05
99,0	1,0	8—9	17,80	0,386	37530	2,295	10,10
98,0	2,0	11—12	23,37	0,360	33530	2,570	20,40
97,5	2,5	14—16	28,03	0,305	25670	3,350	25,60

*) Поскольку в полученных сополимерах (см. табл. 1, а также работу (1)) содержание ГХБ весьма незначительно, для приближенной оценки их молекулярных масс нами применено уравнение Марка—Хувинка для поливинилацетата; значение $\bar{M}_n$ было рассчитано по уравнению (4) $[\eta] = 5,63 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_n^{0,62}$ (бензол, 30°C).

На рис. 1 показана эта зависимость, построенная на основе данных табл. 1.

Рассчитанное значение $C_n = 0,08$.

Далее, по экспериментальным данным была составлена зависимость $[m_1]/[m_2] = f([BA]/[ГХБ])$, представляющая прямую линию с угловым коэффициентом $\left(\frac{1}{r_1} + C_n\right)^{-1} = 0,858$ (рис. 2). При подстановке значения $C_n = 0,08$ в это уравнение, получено значение $r_1 = 0,92$.

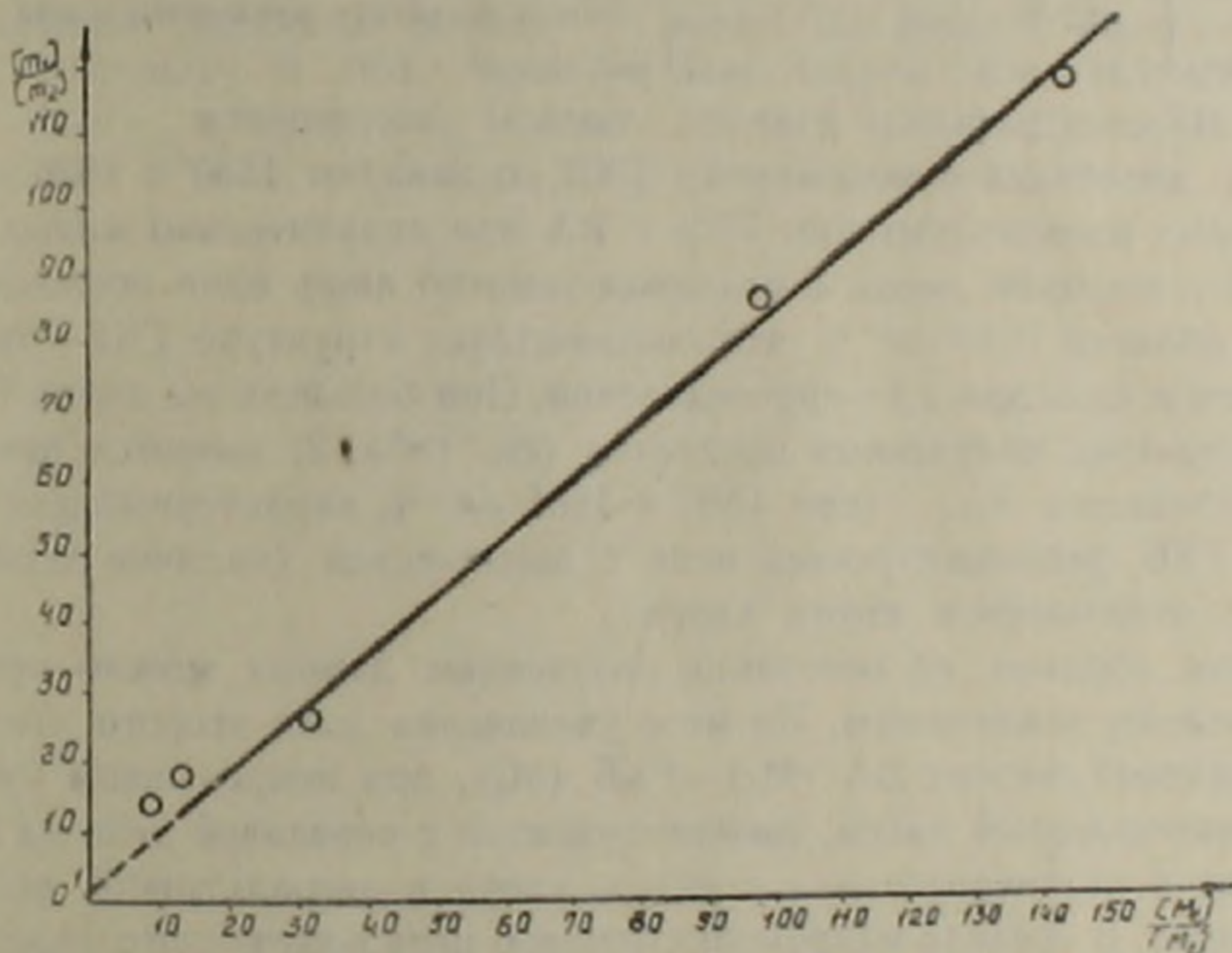


Рис. 2. Зависимость состава сополимера от исходного соотношения мономеров

Одновременно, представлялось интересным изучение взаимодействия ВА с ГХБ при больших содержаниях последнего в смеси. Сополимеризацию проводили в ампулах (перекись бензонла 0,5 вес %, температура 65°C , время, 30 часов) при молярных отношениях ВА:ГХБ = 1 : 10 и 1 : 5.

При первом из указанных отношений, осаждение продуктов реакции в 20-и кратном объеме н-гептана, вообще не привело к полимерному осадку, что можно объяснить полным ингибированием процесса ГХБ.

Во втором случае осаждение в аналогичных условиях привело к порошкообразному осадку кремового цвета, а из маточного раствора, посредством двукратного концентрирования под вакуумом, удаления мономеров и растворителя, повторного растворения в бензоле и осаждения н-гептаном, были выделены три дополнительные вязкие фракции.

В табл. 2 приведены содержания хлора в полученных четырех фракциях, а также их среднечисловые молекулярные массы, определенные эбуллиоскопически.

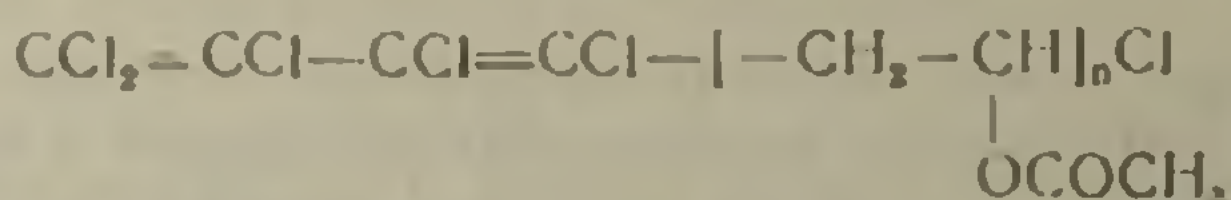
Таблица 2

Среднечисловые молекулярные массы и средние числа звеньев ВА (n) и ГХБ (m) в продуктах реакции при молярном соотношении ВА : ГХБ 1 : 5

Моля. масса $\bar{M}_n$	Содержание хлора, %	n/m	Внешний вид
1053	19,0	9,9	Порошок кремового цвета
808	23,17	7,6	Вязкая жидкость темновинного цвета
803	24,22	7,1	Вязкая жидкость винного цвета
767	23,03	7,7	Вязкая жидкость кремового цвета

По ИК-спектральным данным, полосы поглощения ν_{C-C} валентных колебаний в мономерном ГХБ составляют 1580 и 1620 см^{-1} в продуктах сополимеризации ГХБ с ВА при сравнительно малых долях ГХБ в исходной смеси, в основном заметно лишь одно поглощение ν_{C-C} в области 1640 см^{-1} , что соответствует структуре ГХБ—звена, входящего в цепь при 1,4—присоединении. При больших же долях ГХБ, в ИК—спектрах полученных продуктов (см. табл. 2) имеются две полосы поглощения ν_{C-C} (при 1580 и 1605 см^{-1}), характерные для молекулы ГХБ, реницинирующей цепь с деградацией (наличие двойных связей с отщеплением атома хлора).

Таким образом, на основании полученных данных можно прийти к следующему заключению. По мере увеличения доли второго мономера в бинарной системе ВА (M_1)—ГХБ (M_2), при непрерывном уменьшении молекулярной массы, сополимеризация с передачей цепи на ГХБ переходит в теломеризацию с отрывом хлора и деградативной регенерацией цепи. В пределе макромолекулярную цепь полученного теломера можно представить следующим образом:



где значение $n=7 \div 10$.

Институт органической химии
Академии наук Армянской ССР

Հայկական ՍՍՀ ԳԱ փորակից-անդամ Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ, Ս. Լ. ԷՆՃԻԱՋՅԱՆ, Վ. Շ. ԳԱՆԻՆՅԱՆ,
Լ. Շ. ՍԱՐԿԻՅԱՆ

Քիմադ սիստեմի ուղիղ առաջնությունը և տեղումն աղանդի ուսում-
նասիրությունը շարադի փոխանցումով ստանումներն փնիլացնումներն
Ընդհանրադրեն օրինակի վրա

Հանգիվածում և բենդոլի լուծույթում սինթեզված է հերաբլորրոթադրեն-
փնիլացնումների սոսուլիմերը Հայտնաբերված է դեպրադատիվ շղթայի փո-

խանցման երևույթ սոմոնոմերի (հեքսաքլորբութադիին) վրա, իսկ սահմանային վիճակում ստացված են տելոմերային պրոդուկտներ:

Դուրս է բերված Մայո-Լյուիսի՝ սոպուլիմերման դիֆերենցիալ հավասարում, հաշվի առնված շղթայի փոխանցման երևույթը սոմոնոմերի վրա: Որոշված են շղթայի փոխանցման գործակիցը (C_n) և սոպուլիմերման հաստատունը (r_1).

ЛИТЕРАТУРА — ԴՐԱՇԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ С. Л. Энфиаджян, Л. А. Саркисян, В. А. Даниелян, А. А. Саакян, С. Г. Мачоян, Арм. хим. ж., т. 30, 525 (1977). ² Цуруга Тейдзи, Реакции получения синтетических полимеров, Госхимиздат, М., 1963. ³ Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополнмезация, Издательств, М., 1953. ⁴ Накадзима Акио, Кобунси Кагаку, 11, 142 (1954)