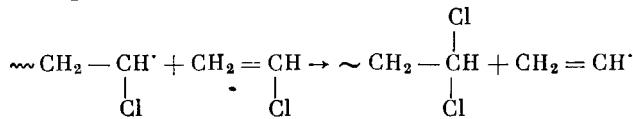


**К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ОБРЫВА РЕАКЦИОННЫХ ЦЕПЕЙ
ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРИСТОГО ВИНИЛА
С ПОМОЩЬЮ ИНИЦИАТОРОВ, МЕЧЕННЫХ С¹⁴**

Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, В. А. Додонов

Изучению механизма обрыва реакционных цепей при полимеризации винильных соединений с помощью меченых инициаторов посвящен ряд работ [1, 2]. Бевингтон [3] проводил полимеризацию стирола и метилметакрилата в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты, меченого С¹⁴. Полученные результаты указывают на то, что каждая полимерная молекула полистирола содержит два инициирующих радикала. Автор приходит к выводу, что обрыв реакционной цепи осуществляется путем рекомбинации растущих радикалов. При полимеризации метилметакрилата [3, 4] диспропорционирование превалирует над димеризацией полимерных радикалов. На одну полимерную молекулу полиметилметакрилата приходится в среднем 1,27 фрагмента инициатора, т. е. обрыв цепей в этом случае происходит на 58% путем диспропорционирования и на 42% путем соединения растущих полимерных радикалов. С хлористым винилом подобные работы не проводились.

На основании кинетических исследований было высказано предположение о том, что при полимеризации хлористого винила имеет место реакция передачи цепи на мономер [5]. Барнетт [6] считает, что эта реакция может осуществляться путем отнятия атома хлора от молекулы хлористого винила растущим полимерным радикалом



В дальнейшем образующийся винильный радикал в соответствии с кинетическими данными, как предполагал автор [6], рекомбинируется в бутадиен, который легко сополимеризуется с хлористым винилом. Наряду с этим винильный радикал может взаимодействовать с растущим полимерным радикалом.

В одной из последних работ Дануссо с сотрудниками [7] на основании кинетических данных приходят к выводу, что наряду с процессом передачи цепи половина всех реакционных цепей обрывается путем рекомбинации. Из сказанного выше видно, что вопрос обрыва полимерных цепей при полимеризации хлористого винила изучался только на основе кинетики реакции.

Нам казалось интересным изучить процесс обрыва полимерных цепей при полимеризации хлористого винила с помощью метода меченых инициаторов. Вопрос о наличии реакции передачи цепи может быть выяснен из определения числа инициирующих радикалов, вошедших в полимерные молекулы. С этой целью была проведена блочная и супензионная полимеризация хлористого винила с использованием динитрила азоизомасляной кислоты (АДН), меченого С¹⁴ в нитрильной группе, и перекиси бензоила (ПБ), меченной С¹⁴ в карбоксильной группе. Получен-

ные полимеры подвергали фракционированию. Как было показано ранее [10], степень полимеризации для различных фракций поливинилхлорида, полученного в присутствии различных инициаторов, колеблется от 150 до 2500.

Примененный нами метод фракционирования позволил выделить 4—5 фракций, отличающихся по молекулярному весу.

Таблица 1

Фракционированный блочный полимер
(Получен в присутствии АДН при 45°)

Фракция, №	[η]хар	Молекуляр- ный вес (M)	Скорость счета фракции (A_1), имп/мин	Скорость счета, приведенная к исходной актив- ности АДН ($A_2 \cdot 10^3$) имп/мин	Количество кон- цевых групп (n)
1	1,47	133 500	762	8,14	0,51
2	1,35	122 700	606	6,47	0,41
3	1,32	120 000	760	7,30	0,46
4	0,70	63 600	790	4,02	0,25
5	0,225	23 900	2765	5,27	0,33

Таблица 2

Фракционированный суспензионный полимер
(Получен в присутствии АДН при 45°)

Фракция, №	[η]хар	Молекуляр- ный вес (M)	Скорость счета фракции (A_1), имп/мин	Скорость счета, приведенная к исходной актив- ности АДН ($A_2 \cdot 10^3$) имп/мин	Количество кон- цевых групп, (n)
1	1,40	127 000	340	3,47	0,22
2	1,43	130 000	275	2,87	0,18
3	1,26	114 500	301	2,75	0,17
4	1,06	96 400	395	3,05	0,19
5	0,48	43 700	666	2,34	0,15

Таблица 3

Фракционированный блочный полимер
(Получен в присутствии ПБ, меченной в карбоникле, при 45°)

Фракция, №	[η]хар	Молекуляр- ный вес (M)	Скорость счета фракции (A_1), имп/мин	Скорость счета, приведенная к исходной актив- ности АДН ($A_2 \cdot 10^4$) имп/мин	Количество кон- цевых групп (n)
1	1,90	172 700	117	9,23	0,18
2	1,70	154 500	140	9,86	0,20
3	1,55	140 900	167	10,74	0,21
4	0,69	62 700	312	8,93	0,18

На основании данных (табл. 1, 2, 3) по измерению радиоактивности фракций поливинилхлорида легко определяется количество меченых концевых групп, состоящих из первичных радикалов инициатора и присоединенных к полимерной молекуле. Расчет количества концевых групп (n) для полимера, полученного в присутствии АДН, проводили по уравнению:

$$n = 2A_2/A_1 P.$$

Для полимера, полученного в присутствии перекиси бензоила,

$$n = 3,5 \cdot A_2' / A_1' P,$$

где A_1 — скорость счета фракции (имп/мин) поливинилхлорида, полученного в присутствии АДН; A_1' — скорость счета фракции (имп/мин) поливинилхлорида, полученного в присутствии ПБ; A_2 — скорость счета исходного АДН; A_2' — скорость счета исходной ПБ; P — степень полимеризации.

Коэффициенты 2 и 3,5 указывают отношение атомов углерода в радикале инициатора к атомам углерода молекулы хлористого винила.

Проведенные расчеты показывают, что количество концевых групп, приходящихся на одну полимерную молекулу, составляет в среднем 0,19—0,40. Такое различие в найденной величине концевых групп в поливинилхлориде по сравнению с полистиролом и полиметилметакрилатом указывает на то, что процесс обрыва реакционных цепей идет посредством реакции передачи цепи. Эти результаты согласуются с кинетическими данными [5, 6]. Следует отметить, что определяемое таким образом количество концевых групп является усредненной величиной, так как молекулярный вес полимерных фракций представляет некоторую среднюю величину.

Кроме того, из приведенных данных (табл. 1, 2) видно, что при блочной и супензионной полимеризации хлористого винила числа фрагментов инициатора в одной полимерной молекуле практически мало отличаются друг от друга. Возможно, что при полимеризации с АДН в блоке и в супензии (эмульгатор-желатина) обрыв реакционной цепи как в том, так и в другом случае проходит по одинаковому механизму.

Можно было предположить, что если при полимеризации хлористого винила процесс обрыва реакционных цепей осуществляется путем рекомбинации и передачи цепи, то при фракционировании в высокомолекулярных фракциях число инициирующих радикалов, вошедших в полимерные молекулы, должно быть больше, чем в низкомолекулярных, однако этого не наблюдается. Число фрагментов инициатора с ростом молекулярного веса практически не меняется. По-видимому, при полимеризации хлористого винила процесс передачи цепи протекает столь интенсивно, что заметить димеризацию растущих полимерных радикалов не удается. Количество фрагментов инициатора указывает на то, что величина молекулярной цепи полимеров хлористого винила в этом случае определяется преимущественно реакцией передачи цепи.

По нашему мнению, в данном случае по числу концевых групп можно судить и о длине реакционной цепи. Последняя является важнейшей характеристикой радикальных реакций, которая определяет и общую картину процесса полимеризации. Приведенные данные указывают на то, что длина реакционной цепи при полимеризации хлористого винила равна 2—4 молекулярным цепям. Из сопоставления скоростей полимеризации и инициирования полимеризации хлористого винила в растворе (дихлорэтан и бензол) в присутствии перекиси бензоила средняя длина реакционной цепи, вычисленная Ткаченко [8], имеет такой же порядок.

Малая величина числа концевых групп, возможно, связана с тем, что радикал инициатора отрывает атом хлора от молекулы хлористого винила, образуя винильный радикал. Последний, по-видимому, может продолжать реакционную цепь [9]. Подобное предположение также высказывалось Барнеттом [6], как уже отмечалось выше. Если радикалы перекиси бензоила отрывают атом хлора от молекулы хлористого винила, то в процессе полимеризации должен образоваться хлорбензол. Для проверки этого положения мы использовали высокоактивную перекись бензоила, меченную C^{14} в ядре. После проведения реакции полимеризации мы пытались выделить хлорбензол из реакционной системы методом изотопного разбавления. В проведенных опытах активный хлорбензол не был обнаружен.

Экспериментальная часть

Для полимеризации брали чистый хлористый винил, который подвергали предварительной очистке от ацетилена, ацетальдегида и других примесей [11].

Б л о ч н а я п о л и м е р и з а ц и я. Блочную полимеризацию проводили при 45° в течение 11—12 час. в присутствии меченого АДН с активностью $1,5 \cdot 10^6 \text{ имп/мин}$ и ПВ с активностью $5 \cdot 10^5 \text{ имп/мин}$. При этих условиях выход полимера составлял 15—18%. Концентрация инициатора во всех случаях составляла 0,3 вес. %.

С у с п е н зионн ая п о л и м е р и з а ц и я. В ампулу загружали 15 мг АДН, 10 мл 1%-ного раствора желатина в воде и 5 г хлористого винила. Предварительно из водного раствора удаляли воздух трехкратным замораживанием и последующей откачкой вакуумным насосом. Затем хлористый винил перегоняли в вакууме в ампулу с плавкой АДН и раствором желатина. Ампулу запаивали и термостатировали в тяжелке при 45° в течение 16 час.

Ф р а к ц и о н и р о в а н и е п о л и м е р а. Фракционирование проводили по описанной ранее методике [10]. Колбу с 4—5 л 0,05%-ного раствора полимера в циклогексаноне помещали в термостат при $20 \pm 0,1^\circ$. Из капельной воронки при непрерывном перемешивании медленно приливали метanol в количестве, необходимом для появления муты в растворе. После этого раствор нагревали до 63° , затем охлаждали при перемешивании до комнатной температуры и отставали в течение 14—16 час. Раствор отделяли от осадка декантацией и фильтрацией. Осадок на фильтре промывали метанолом до полного удаления циклогексанона. Полимер сушили в вакууме. Выделение последующих фракций проводили аналогичным образом. Такой метод фракционирования дал возможность разделить полимер на 4—5 фракций, отличающихся по молекулярному весу. Для определения молекулярного веса устанавливали характеристическую вязкость растворов полимера в циклогексаноне при 25° . Молекулярный вес определяли только вискозиметрически, причем принимали $K = 1,1 \cdot 10^{-5}$, а $\alpha = 1$ [12].

Р а д и о м ет р и ческий анализ. Радиометрический анализ проводили при помощи счетчика внутреннего наполнения. Образец поливинилхлорида скижали в кварцевой трубке, наполненной окисью меди, при 900° . Образующийся при скижании хлористый водород улавливали смесью (серебро, нанесенное на фарфор, и перманганат серебра) в кварцевой ловушке при 300° . Трубку внутреннего наполнения (типа ГС-11) заполняли по ртутному манометру в следующей пропорции: 20 мл гасящей смеси (n -гексан) и 40 мл $C^{14}O_2$. Ошибка измерения $\pm 2\%$.

Выводы

1. Исследованы блочная и супензионная полимеризация хлористого винила в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты, меченого C^{14} в нитрильной группе, и перекиси бензоила, меченной C^{14} в карбоксильной группе.

2. Найдено, что при блочной и супензионной полимеризации хлористого винила количество концевых групп, приходящихся на одну полимерную молекулу, составляет в среднем 0,19—0,40, что объясняется процессом передачи цепи.

3. Длина реакционной цепи, определенная из числа концевых групп, в 2—4 раза больше средней длины молекулярной цепи.

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

Поступила в редакцию
1 XII 1960

ЛИТЕРАТУРА

- М. М. Котон, Т. М. Киселева, М. И. Бессонов, Ж. физ. химии, 28, 2131, 1954.
- L. Aggett, J. Peterson, J. Amer. Chem. Soc., 74, 2031, 1952.
- J. Bevington, H. Melville, R. Taylor, J. Polymer Sci., 12, 449, 1954; 14, 463, 1954.
- C. Auger, C. Mooge, J. Polymer Sci., 36, 41, 1959.
- Г. В. Ткаченко, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 25, 823, 1951.
- G. M. Burnett, W. W. Wright, Proc. Roy. Soc., 221, 28, 37, 41, 1954.
- F. Danusso, G. Raago, D. Sianesi, Chimica e industria, 41, 1170, 1959.
- Г. В. Ткаченко, Диссертация, М., 1951.
- Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 53.
- Т. С. Молова, Труды по химии, Горький, 1, 173, 1959.

11. Г. А. Р а з у в а е в, Г. Г. П е т у х о в, В. А. Д о д о н о в, Труды по химии, Горький, 2, 193, 1960.
12. А. В а и с б е р г е р, Физические методы в органической химии, т. 1, Изд. ин. лит., М., 1950, стр. 159.

MECHANISM OF KINETIC CHAIN TERMINATION IN THE RADICAL POLYMERIZATION OF VINYL CHLORIDE WITH PARTICIPATION OF C¹⁴-LABELED INITIATORS

G. A. Razuvaev, G. G. Petukhov, V. A. Dodonov

S u m m a r y

The tracer method was used to investigate the chain termination reaction in the polymerization of vinyl chloride. The existence of a chain transfer reaction may be ascertained from determination of the number of initiator fragments incorporated in the polymer molecules. The block and suspension polymerization of vinyl chloride has been investigated in the presence of azoisobutyronitrile labeled with C¹⁴ in the nitrile group and of benzoyl peroxide labeled with C¹⁴ in the carboxyl group. The number of end groups per polymer molecule has been found to be 0.19—0.40. This shows that chain transfer occurs and that the number of initiator fragments practically does not change with growth in molecular weight. It thus follows that the size of the molecular chain is determined chiefly by the chain transfer reaction. The length of the kinetic chain determined from the number of end groups is 2—4 times larger than the molecular chain length.