

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1965

УДК 66.095.26+678.744+678.746+678.76

**ПЕРЕДАЧА ЦЕПИ ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА
И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С ОКИСЬЮ И ХЛОРГИДРИНОМ
ИЗОПРЕНА**

A. Ф. Николаев, Н. В. Мейя, Г. А. Балаев

Ранее было показано, что окись и хлоргидрин изопрена не полимеризуются по радикальному механизму, но вступают в реакцию сополимеризации со стиролом и метилметакрилатом [1]. При этом наблюдается понижение скорости реакции, симбатное содержанию окиси и хлоргидрина изопрена в реакционной смеси, и уменьшение молекулярного веса образующихся сополимеров (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость скорости полимеризации и коэффициента полимеризации образующихся полимеров от содержания окиси и хлоргидрина изопрена в реакционной смеси
(Температура 80°, [ПБ] : [M] = 0,0042)

Опыт, №	Концентрация, моль/л				$\frac{[X]}{[M]}$	$v \cdot 10^4$, моль/л · сек.	\bar{P}_n
	стирол	метил- метакри- лат	окись изопрена	хлоргид- рин изо- прена			
1	8,711	—	—	—	0	5,25	480
2	8,017	—	0,7947	—	0,0991	4,23	478
3	7,388	—	1,447	—	0,1956	3,42	447
4	6,086	—	3,067	—	0,5039	2,27	386
5	4,379	—	5,058	—	1,154	1,23	271
6	7,889	—	—	0,8535	0,1082	4,40	470
7	7,144	—	—	1,606	0,2248	3,74	433
8	4,625	—	—	4,179	0,9035	1,80	315
9	3,298	—	—	5,623	1,753	1,08	265
10	—	9,450	—	—	0	19,05	1302
11	—	8,349	0,8668	—	0,1038	14,16	931
12	—	7,899	1,563	—	0,1953	11,92	782
13	—	6,397	3,286	—	0,5130	7,38	455
14	—	4,936	4,861	—	0,9849	4,36	285
15	—	8,127	—	1,239	0,1524	14,20	924
16	—	6,877	—	1,735	0,2523	11,25	782
17	—	5,122	—	3,701	0,6045	8,30	523
18	—	4,919	—	4,250	0,8538	5,90	409

Объяснение этих фактов можно искать в реакциях сополимеризации и передачи цепи, сопровождающихся обрывом за счет образования малоактивного радикала, не способного к реинициированию цепи, что приводит к понижению общей скорости реакции.

Для уточнения представлений о характере сополимеризации смесей мономеров, содержащих в качестве одного из компонентов окись или хлоргидрин изопрена, были рассчитаны константы передачи цепи этих соединений по методу (предложенному Багдасарьяном), учитывающему эф-

фект изменения скорости реакции [2–5]. В стационарных условиях средняя длина полимерных молекул может быть связана с кинетическими параметрами следующим уравнением [3, 4, 6]:

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{2} (1 + \lambda) \frac{k_0 v}{k_p^2 [M]} + C_m + C_i \frac{[I]}{[M]} + \beta \cdot C_x \frac{[X]}{[M]}, \quad (1)$$

где v — скорость полимеризации; $[M]$, $[I]$, $[X]$ — концентрации мономера, инициатора и переносчика цепи; C_m , C_i , C_x — константы передачи цепи через мономер, инициатор и переносчик цепи; λ — доля полимерных радикалов, вступающих в реакцию

диспропорционирования; β — коэффициент, показывающий количество образующихся полимерных молекул в результате одного акта передачи цепи через вещество X .

Величина $\beta \cdot C_x$ может быть определена из разности:

$$B = \left(\frac{1}{P_n} - \frac{1}{P_n^1} \right) \frac{v}{[M]^2} = \beta C_x \frac{[X]}{[M]}, \quad (2)$$

где P_n и P_n^1 — средняя длина полимерных цепей в присутствии и в отсутствие передатчика цепи X ; P_n определяется экспериментальным путем, P_n^1 находится графически из рис. 1.

Коэффициент β может иметь значения от 1 до 2. Если реакция передачи цепи происходит вследствие отрыва атома водорода, как это предполагается в рассмотриваемых системах, то каждый реакционный акт приводит к образованию одной полимерной молекулы. В случае же взаимодействия радикала X_i с полимерным радикалом возможно образование еще одной молекулы. Тогда:

$$\beta = 1 + \lambda_x (1 - q_x), \quad (3)$$

где q_x — величина, выражающая вероятность регенерации цепи по реакции $X_i + M \rightarrow XM'$ (III); λ_x — величина, выражающая вероятность обрыва цепей по реакции $X_i + \sim M \rightarrow \sim MX_i$ или $X_i + \sim X \rightarrow \sim X_i$.

Исходя из [4, 6]:

$$F = \frac{1 - y^2}{y^2} = \frac{\alpha [M_0]}{v} \cdot C_x \frac{k_p^2}{k_0} [X], \quad (4)$$

где y — величина, показывающая во сколько раз уменьшается скорость реакции в присутствии ингибитора с учетом разбавления, равная

$$v[M_0] / v_0 [M] \quad \text{и} \quad \alpha = (1 - q_x) (1 + \lambda_x). \quad (5)$$

От деления уравнения (4) на уравнение (2) получим уравнение

$$\frac{F}{B} = \frac{\alpha}{\beta} \cdot \frac{[M][M_0]}{v_0} \cdot \frac{k_p^2}{k_0}, \quad (6)$$

из которого находим α / β .

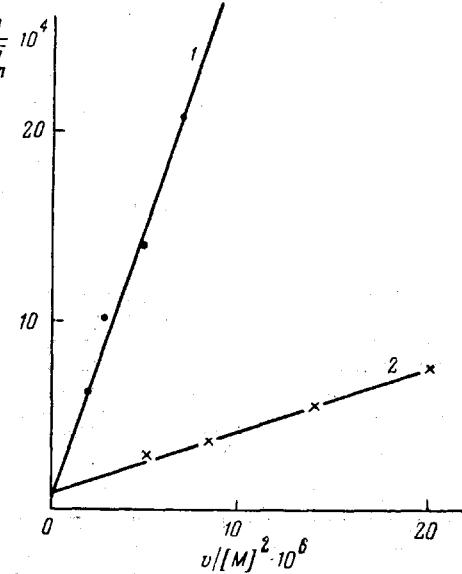


Рис. 1. Зависимость обратной величины среднего коэффициента полимеризации ($1/P_n$) от отношения скорости полимеризации к концентрации мономера ($v/[M]^2$) в отсутствие передатчика цепи при 80° : 1 — стирол, 2 — метилметакрилат

Полученные данные (табл. 2) показывают, что почти во всех случаях α / β близка к единице, а из рис. 2 видно, что уравнение (4) хорошо описывается прямой линией, что свидетельствует о постоянстве α в пределах исследованных концентраций окиси и хлоргидрина изопрена. Считая $\alpha / \beta = 1$, из уравнений (3) и (5) находим, что $q_x = 0$, т. е. регенерация цепи по уравнению (3) в рассматриваемых системах не имеет места. При $q_x = 0$ уравнение (3) принимает вид:

$$\beta = 1 + \lambda_x. \quad (7)$$

Константы передачи цепи, найденные по методу Грэгга и Майо [13], имеют значения, подобные тем, которые получаются при β , равном единице (табл. 2). При этом из уравнения (7) следует, что $\lambda_x = 0$.

Таким образом, насколько нам известно, впервые была доказана практическая применимость теории Багдасаряна для расчета констант передачи цепи.

Анализ значений констант передачи цепи показывает, что они несколько различаются в зависимости от того, какие мономеры сополимеризуются и имеют для систем с более реакционноспособными радикалами более высокие значения.

Рис. 2. Зависимость параметра ингибиования (F) от отношения концентрации передатчика цепи к скорости полимеризации мономера в отсутствие передатчика $[X]/v_0$:

1 — метилметакрилат — окись изопрена, 2 — метилметакрилат — хлоргидрин изопрена, 3 — стирол — окись изопрена, 4 — стирол — хлоргидрин изопрена

сополимеризуются и имеют для систем с более реакционноспособными радикалами более высокие значения.

Отсутствие регенерации цепи при передаче ($q_x = 0$) говорит о том, что в системе имеет место деградационный перенос, в результате которого образуются стабильные радикалы X_1^0 (например, $\text{CH}-\text{CH}-\text{C}=\text{CH}_2$),



Таблица 2

Экспериментальные данные, необходимые для расчета констант передачи цепи окиси и хлоргидрина изопрена

Опыт	$\frac{1}{P_n} \cdot 10^4$	$\frac{v}{[M]^2 \cdot 10^4}$, моль/л · сек	$\frac{1}{P^{-1}} \cdot 10^4$	$B \cdot 10^4$	$\beta \cdot C_X \cdot 10^4$	y	F	$\frac{\alpha}{\beta}$	$C_X^* \cdot 10^4$	$C_X^{**} \cdot 10^4$
2	20,98	6,58	19,05	1,93	19,57	0,8752	0,2674	0,824		
3	21,63	6,26	18,15	3,48	17,79	0,7678	0,5350	0,992		
4	25,94	6,13	17,70	8,24	16,35	0,6187	0,9974	0,950		
5	36,90	6,44	18,65	18,25	15,81	0,4670	1,674	1,00		
6	21,35	7,07	20,45	0,90	8,40	0,9851	0,1552	0,997		
7	23,11	7,33	21,15	1,96	8,82	0,8686	0,2828	0,961	8,2	9,2
8	31,70	8,42	24,20	7,50	8,30	0,6457	0,9033	1,00		
9	37,65	8,56	24,65	13,00	7,42	0,5585	1,232	1,070		
11	10,74	20,31	7,62	3,12	30,06	0,8412	0,3279	1,064		
12	12,79	19,10	6,95	5,84	29,90	0,7484	0,5879	1,077	29,6	27,9
13	21,95	18,03	6,62	15,33	29,90	0,5728	1,176	1,014		
14	35,05	18,45	6,76	28,20	28,63	0,4449	1,803	1,113		
15	10,81	21,49	7,70	3,11	20,35	0,8666	0,2875	0,965	18,8	19,0
16	12,79	23,79	8,39	4,40	17,44	0,8116	0,4207	1,176		
17	19,30	22,15	7,87	11,43	18,91	0,6725	0,8145	0,621		
18	24,45	24,39	8,55	15,90	18,41	0,5950	1,085	1,174		

Примечание. Номера опытов соответствуют опытам табл. 1. $C_X^* \cdot 10^4$ — по Багдасаряну при $\beta = 1$. $C_X^{**} \cdot 10^4$ — по Грэгу и Майо.

не участвующие в реакциях с полимерными радикалами ($\lambda_x = 0$). Аналогичное явление наблюдается, например, при полимеризации винилацетата в присутствии дегидромерцена [8].

Таким образом показано, что в системах стирол — окись или хлоргидрин изопрена одновременно идут процессы деградационного переноса цепи и сополимеризации. В то же время в описанных до настоящего времени системах, состоящих из сильно отличающихся по реакционной способности мономеров, наблюдали только процесс деградационного переноса цепи [7, 8]. Возможно, что при более тщательном изучении этих систем в них также будет обнаружен процесс сополимеризации.

Экспериментальная часть

Методика проведения сополимеризации стирола и метилметакрилата с окисью и хлоргидрином изопрена при 80° описана ранее [1]. Выход сополимеров определяли гравиметрическим методом, а их молекулярный вес находили из вискозиметрических данных. Характеристическую вязкость рассчитывали по формуле Бильмейера [9], а молекулярный вес — по формуле Марка — Хувинка [10] с использованием констант K и a для полистирола и полиметилметакрилата, принимая во внимание малое содержание звеньев окиси и хлоргидрина изопрена в полимерной цепи [1]:

Полимер	полистирол	полиметилметакрилат
Константа K	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$7,1 \cdot 10^{-5}$
» α	0,725	0,73
Температура, °C	30	25
Литература	[11]	[12]
Растворитель	толуол	толуол

Отношение k_p^2 / k_0 при 80°, необходимое для расчета по формуле (6), было вычислено из уравнений: для стирола $k_p / k_0^{1/2} = 380 \exp(-6500)RT$ [6]; для метилметакрилата $k_p / k_0^{1/2} = 95 \exp(-4500)RT$.

Выводы

1. Изучены реакции, протекающие при сополимеризации окиси или хлоргидрина изопрена со стиролом и метилметакрилатом. Показано, что наряду с реакцией сополимеризации происходит реакция деградационного переноса цепи.

2. Рассчитаны константы передачи цепи при сополимеризации этих мономеров и факторы вероятности участия образующихся при передаче цепи стабильных радикалов во вторичных реакциях.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
25 I 1965

ЛИТЕРАТУРА

- Н. В. Майя, А. Ф. Николаев, Г. А. Балаев, Высокомолек. соед., 7, 241, 1965.
- Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 32, 2614, 1958.
- Х. С. Багдасарьян, Успехи химии, 17, 316, 1948.
- Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 22, 1181, 1948.
- З. А. Синицын, Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 32, 2663, 1958.
- Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации. Изд. АН СССР, 1959.
- J. Seanlan, Trans. Faraday Soc., 50, 756, 1954.
- P. W. Allen, F. M. Marget, J. Seanlan, Trans. Faraday Soc., 51, 95, 1955.
- T. W. Bilmeyer, J. Polymer Sci., 4, 83, 1949.
- H. Mark, Der feste Körper, Leipzig, 1938.
- G. Natta, Makromolek. Chem., 20, 37, 1956.
- S. N. Shinai, J. D. Matlack, A. Z. Resnick, R. J. Samuels, J. Polymer Sci., 17, 393, 1959.
- R. Gregg, F. Mayo, Disc. Faraday Soc., 2, 328, 1947.

CHAIN TRANSFER AT COPOLYMERIZATION OF STYRENE AND METHYLMETHACRYLATE WITH ISOPRENE OXIDE AND CHLOROHYDRIN

A. F. Nikolaev, N. V. Meiya, G. A. Balaev

Summary

Isoprene oxide and chlorohydrin do not polymerize on radical mechanism but could copolymerize with styrene and methylmethacrylate and behave as active chain transfer agents.