

деление разветвленного полимера. Их роль сводится к уменьшению полидисперсности полимера.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Ю. А. Черномордик, И. Д. Кискинова, Высокомолек. соед., А9, 195, 1967.
2. P. J. Flory. Principles of Polymer Chemistry, N. I. Cornell Univ. press. 1953, 370.
3. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3091, 1941.
4. J. K. Beasley, J. Amer. Chem. Soc., 75, 6123, 1953.
5. W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 11, 45, 1943.
6. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. Н. Челнокова, Докл. АН СССР, 57, 357, 1947.
7. В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 64, 525, 1949.
8. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. М. Тепляков, Ю. А. Черномордик, Докл. АН СССР, 147, 1365, 1962.
9. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепные полизэфиры, Изд-во АН СССР, 1958, стр. 261.
10. С. Е. Бреслер, В. В. Коршак, С. А. Павлова, П. А. Феногенов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, 344.
11. Современные методы в биохимии, изд-во «Медицина», 1964, стр. 5.
12. S. Klainer, I. Kegel, J. Phys. Chem., 59, 952, 1955.
13. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964, стр. 488.

УДК 66.095.26:678.743

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 3,3-ДИХЛОРПРОПЕНА-1

*Н. В. Климентова, В. М. Жулин, А. П. Супрун,
В. В. Коршак*

Нами было показано, что молекулярный вес полидихлорпропена практически не изменяется с увеличением продолжительности реакции и концентрации инициатора. Было высказано предположение, что при полимеризации 3,3-дихлорпропена (3,3-ДХП) обрыв цепи протекает главным образом в результате передачи цепи через мономер [1]. В этом случае можно ожидать образования относительно стабильных радикалов аллильного типа, которые чаще всего исчезают в результате взаимодействия друг с другом или с полимерными радикалами. Такого типа процессы принято называть полимеризацией с вырожденной передачей цепи [2]. Они характеризуются некоторыми кинетическими особенностями; в частности, порядок реакции относительно концентрации инициатора выше обычно наблюдаемого (0,5).

В настоящей работе исследована кинетика полимеризации 3,3-ДХП в блоке в присутствии дициклогексилцероксида карбоната (ДЦПК). Было также проведено несколько опытов при высоких давлениях (до 6000 кГ/см²).

Экспериментальная часть

3,3-ДХП синтезировали из акролеина и пятихлористого фосфора (3). Мономер, взятый для полимеризации, был хроматографически чистым, т. кип. 82–83°, n_D^{20} 1,4490; d_4^{20} 1,1682.

Полимеризацию проводили в ампулах, причем содержимое ампул освобождали от растворенных газов повторным замораживанием и размораживанием в глубоком

вакууме (остаточное давление 10^{-4} мм). Запаянные ампулы помещали в термостат, в котором поддерживали желаемую температуру с точностью $\pm 0,1^\circ$. По окончании полимеризации ампулы охлаждали, вскрывали и содержимое их выливали в большой избыток метанола. Выпавший полимер повторно осаждали из тетрагидрофурана метанолом, промывали метанолом на фильтре и сушили до постоянного веса. Полимеризацию проводили до невысоких степеней превращения при $30, 40$ и 50° , причем при каждой температуре было проведено не менее двух серий опытов.

Методика проведения опытов по полимеризации под давлением и схема установки высокого давления описаны ранее [4].

Для определения константы передачи цепи через мономер C_m^* были измерены молекулярные веса полимеров, полученных при небольших степенях превращения в присутствии различных количеств инициатора.

Молекулярный вес полимеров определяли на ультрацентрифуге и рассчитывали по методу Траутмана [5] **.

Результаты опытов и их обсуждение

На рис. 1 отложен логарифм скорости полимеризации против логарифма концентрации инициатора. Тангенс угла наклона полученной прямой определяет величину порядка реакции относительно концентрации инициатора и составляет 1,05. Таким образом, эти данные указывают

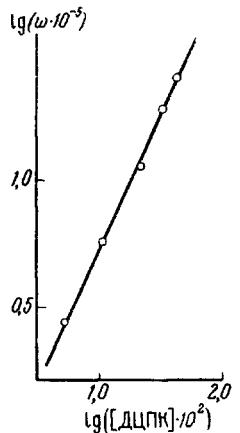


Рис. 1.

Рис. 1. Зависимость логарифма скорости полимеризации 3,3-ДХП от логарифма концентрации инициатора (ДЦПК) при 40°

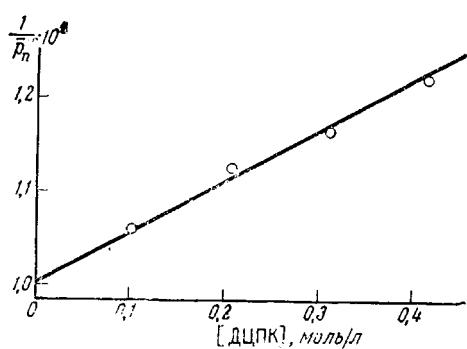


Рис. 2.

Рис. 2. Зависимость $1/P_n$ от концентрации инициатора при 40°

на то, что при полимеризации 3,3-ДХП происходит вырожденная передача цепи через мономер.

Ниже приведены величины средних коэффициентов полимеризации полимеров 3,3-ДХП, полученных при различных концентрациях инициатора при 40° . Выходы полимера были $< 10\%$.

$\frac{ДЦПК}{P_n}$, моль/л	0,104	0,208	0,312	0,416
	94,2	88,8	85,6	82,2

Как видно, средний коэффициент полимеризации мало изменяется с изменением концентрации инициатора.

На рис. 2 отложена зависимость $1/P_n$ от концентрации инициатора. Экстраполяция прямой зависимости к «нулевой» концентрации инициатора дает величину $1 \cdot 10^{-2}$, которая характеризует константу передачи цепи через мономер.

* $C_m = k_m / k_p$.

** В нашем случае вычисление значения среднечисленного молекулярного веса (M_n) производили, исходя из отношения $M_w / M_n = 2$ [6, 7].

Полученные значения скоростей полимеризации (рис. 3) ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$) составляют $1,78 \cdot 10^{-5}$; $5,77 \cdot 10^{-5}$; $15,5 \cdot 10^{-5}$, соответственно, при 30° , 40° и 50° . Найденная графически из зависимости $\lg w$ от $1/T$ энергия активации оказалась равной $20,6 \text{ ккал/моль}$, а величина предэкспонента $1,7 \cdot 10^{10}$, (w — скорость полимеризации, T — абсолютная температура).

По литературным данным известно, что молекулярный вес полимеров обычно мало возрастает с увеличением давления, если величина молекулярного веса определяется соотношением констант скоростей роста и передачи цепи. Так, например, при радикальной полимеризации винил-

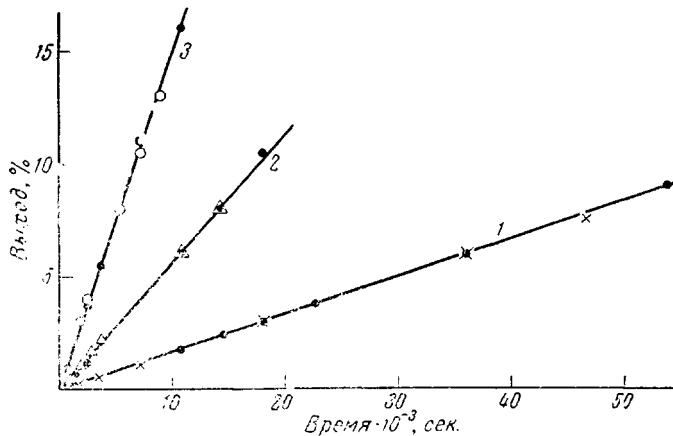


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации 3,3-ДХП при различных температурах:

1 — 30° ; 2 — 40° ; 3 — 50° . Концентрация ДЦПК $0,104 \text{ моль/л}$

ацетата молекулы полимера образуются в результате передачи цепи через мономер и характеристическая вязкость возрастает лишь в 1,2 раза при повышении давления от атмосферного до 2000 кГ/см^2 [8].

Поэтому представлялось целесообразным провести несколько опытов по полимеризации 3,3-ДХП при высоких давлениях.

Как и следовало ожидать, полимеризация 3,3-ДХП при высоких давлениях приводит к сравнительно небольшому увеличению характеристической вязкости (в 1,4 раза при 2000 кГ/см^2 , см. таблицу).

Полимеризация 3,3-ДХП при 40° , инициирования ДЦПК ($0,052 \text{ моль/л}$)

Давление, кГ/см^2	Продолжительность реакции, часы	Выход, %	$[\eta]^*$	Давление, гГ/см^2	Продолжительность реакции, часы	Выход, %	$[\eta]^*$
1	8	8,4	0,11	6000	1	4,0	0,19
1	12	10,3	0,11	6000	3	16,7	0,17
2000	3	4,1	0,15				

* Растворитель — тетрагидрофуран, 25° .

При радикальной полимеризации винильных мономеров скорость реакции обрыва цепи обычно уменьшается с увеличением давления.

При полимеризации с вырожденной передачей цепи скорость обрыва при атмосферном давлении определяется реакцией передачи, которая, как правило, ускоряется давлением лишь немного меньше, чем рост цепи. Поэтому при увеличении давления не должно было бы наблюдаться существенного увеличения скорости. Однако рост скорости все же происходит.

Это объясняется тем, что радикалы алильного типа, мало активные в реакции роста цепи при атмосферном давлении, с повышением давления все больше принимают участие в реакции роста цепи [9].

Выводы

1. Исследована кинетика полимеризации 3,3-дихлорпропена-1 в массе в присутствии дициклогексилпероксидикарбоната при 30, 40 и 50°. Энергия активации процесса найдена равной 20,6 ккал/моль, предэкспонент — $1,7 \cdot 10^{10}$.

2. Найдено, что порядок реакции относительно концентрации инициатора составляет 1,05, а константа передачи цепи через мономер равна $1 \cdot 10^{-2}$.

3. Полученные результаты объяснены, исходя из представлений о вырожденной передаче цепи. Опыты, проведенные при высоком давлении (до 6000 кГ/см²), подтверждают данное объяснение.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступила в редакцию
28 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Суиран, В. В. Коршак, Н. В. Климентова, Высокомолек. соед., Б9, 377, 1967.
2. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд-во иностр. лит., 1960.
3. А. Кигманн, Bull. Soc. Chim. France, 1, 860, 1934.
4. В. М. Жулин, М. Г. Гоникберг, В. Н. Загорбилина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1962, 716.
5. R. Trautman, Biochim. et biophys. acta, 28, 417, 1958.
6. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University, N. Y., 1953, p. 317—334.
7. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1965, стр. 28.
8. В. М. Жулин, М. Г. Гоникберг, Р. И. Байкова, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 432.
9. C. Walling, J. Pellon, J. Amer. Chem. Soc., 79, 4782, 1957.

УДК 66.095.26:678(746+762)-13

ИЗУЧЕНИЕ ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА И СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ

И. А. Ханукаева, Г. С. Колесников

Целью настоящей работы явилось сопоставление кинетики прививки стирола к каучуку в зависимости от его природы. Реакцию проводили в блоке, для чего каучук растворяли в стироле.

Для изучения процесса была принята ампульная методика проведения полимеризации [1].

Для исследования были взяты каучуки, представленные в табл. 1.
Константы передачи цепи. В процессе привитой сополимеризации основной реакцией, ответственной за образование привитых сополимеров, является реакция передачи цепи. Количественной оценкой этой реакции является константа передачи цепи через каучук

$$C_k = k_p / k_{tr}, \quad (1)$$

где k_p — константа скорости реакции передачи цепи через каучук; k_{tr} — константа скорости роста цепи.