

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ
1969

№ 5

УДК 66.095.26:678.(743+744)-13

РАСЧЕТ КОНСТАНТ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СИСТЕМ
ВИНИЛ(ВИНИЛИДЕН)ХЛОРИД — ВИНИЛФЕНИЛОВЫЙ ЭФИР*Г. И. Дерябина, Г. И. Гершенгорн*

Ранее сообщалось о сополимеризации винилхлорида (ВХ) и винилиденхлорида (ВДХ) с винилфениловым эфирем (ВФЭ) в присутствии свободнорадикальных инициаторов [1, 2]. При этом было установлено, что введение в сополимер небольших количеств эфира (2—15 мол. %) способствует расширению интервала между температурой разложения и температурой размягчения хлорсодержащих полимеров и значительному улучшению их растворимости.

В связи с изучением поведения винилариловых эфиров в радикальных полимеризационных процессах целью данной работы являлось определение констант сополимеризации систем ВХ — ВФЭ и ВДХ — ВФЭ и расчет некоторых характеристик радикальной реакционноспособности ВФЭ: энергии локализации, донорно-акцепторного инкремента феноксигруппы, факторов Q и e Алfreя и Прайса.

Расчет констант сополимеризации r_1 и r_2 для исследуемых систем выполнен на электронно-вычислительной машине (ЭВМ) по методу «оврагов» и случайных направлений [3] *, который для подобной задачи используется впервые. Этот метод, как и принятый в работе [4], лишен недостатков, свойственных графическим способам [5—8], и позволяет, в отличие от последних, найти единственную пару значений r_1 и r_2 , исключая субъективную оценку данных, а также количественно определить погрешности.

Для расчета r_1 и r_2 было использовано дифференциальное уравнение состава сополимера в виде:

$$[m_2]_i = \frac{r_2 [M_2]_i^2 + [M_1]_i [M_2]_i}{r_1 [M_1]_i^2 + 2 [M_1]_i [M_2]_i + r_2 [M_2]_i^2}, \quad (1)$$

где $[M_1]_i$ и $[M_2]_i$ — содержание ВХ (или ВДХ) и ВФЭ, соответственно, в исходной смеси в i -м опыте, в мольных долях, $[m_2]_i$ — содержание ВФЭ в сополимере в i -м опыте, в мольных долях.

В условиях рассматриваемой задачи метод «оврагов» и случайных направлений обладает неизбежной сходимостью к значениям r_1 и r_2 , при ко-

торых $\Phi(r_1, r_2) = \sum_{i=1}^n ([m_2]_i - [\tilde{m}_2]_i)^2$ достигает минимума Φ_{\min} . Здесь $[\tilde{m}_2]_i$ — экспериментальное содержание эфира в сополимере, а $[m_2]_i$ — вычисленное по формуле (1).

С целью количественного определения погрешности в значениях r_1 и r_2 к программе [3] был добавлен блок для вычисления доверительного эл-

* В [3] излагается алгоритм и приводится программа метода ЭВМ «Урал-4».

липса, внутри которого находятся r_1 и r_2 с вероятностью 95 %. Координаты этого эллипса r_1' и r_2' вычисляли по точной формуле [4] :

$$\Phi(r_1', r_2') = \Phi_{\min} \left[1 + \frac{2}{n-2} \cdot F \right], \quad (2)$$

где n — количество опытов, F — функция Фишера для заданного n и заданной вероятности, равной 95 %.

Таблица 1

Данные предварительного расчета r_1 и r_2 и планирование оптимального эксперимента

M_1	[M_2], мол. доля	[m_2], мол. доля	r_1	r_2	Оптимальная [M_2], мол. доля [4]
ВХ	0,20	0,1167	$1,36 \pm 20\%$	$0,20 \pm 40\%$	0,4187
	0,20	0,1407			
	0,40	0,2688			
	0,40	0,2829			0,9124
	0,60	0,4111			
	0,60	0,4145			
	0,80	0,5668			
ВДХ	0,25	0,0922	$2,27 \pm 25\%$	$0,05 \pm 100\%$	0,5019
	0,25	0,1297			
	0,50	0,2489			
	0,50	0,2497			
	0,50	0,2444			0,9754
	0,75	0,4206			
	0,75	0,3711			

Известно, что для нахождения констант сополимеризации с наименьшей ошибкой не могут быть использованы опыты с любыми составами мономерной смеси [4, 7]. Поэтому по предварительным r_1 и r_2 , рассчитанным из произвольных опытов, планировали оптимальный эксперимент (табл. 1).

В основу планирования взята таблица, предложенная в [4]. Наши расчеты на ЭВМ показали, что минимумы функционалов $\beta_1 = \left| \frac{\partial r_1}{\partial m} \right|_{\max}$ и $\beta_2 = \left| \frac{\partial r_2}{\partial m} \right|_{\max}$ (при $|dm_1| = |dm_2|$) в табличных точках весьма «пологие», поэтому небольшие отклонения от рассчитанных в работе [4] оптимальных соотношений мономеров вполне допустимы. Так, при $r_1 = 2$ и

Таблица 2

Сополимеризация ВХ и ВФЭ (M_2) при оптимальных соотношениях мономеров для расчета r_1 и r_2

[M_2], мол. доля	C1, %	[M_2], мол. доля	Конверсия, %	Продолжительность реакции, часы	[M_2], мол. доля	C1, %	[M_2], мол. доля	Конверсия, %	Продолжительность реакции, часы
0,4141	30,56	0,3038	1,31	8	0,9124	10,00	0,7089	0,63	11
	30,71	0,3066				10,02	0,7087		
0,4186	30,29	0,3129	1,36	8	0,9124	10,00	0,7089	0,59	11
	30,45	0,3105				10,12	0,7059		

$r_2 = 0,5$ наилучшими по таблице [4] условиями являются $[M_2]_1 = 0,43\ 309$ и $[M_2]_2 = 0,83\ 964$ мольных долей. В этом случае $\beta_1 = 22,36$ и $\beta_2 = 5,59$. Если принять $0,2 \leq [M_2]_1 \leq 0,5$ и $0,8 \leq [M_2]_2 \leq 0,94$, то $\beta_1 = 27$ и $\beta_2 = 6,75$, т. е. погрешности расчета возрастают не более чем в 1,21 раза. Это обстоятельство позволяет использовать для планирования оптимального эксперимента даже «плохие» r_1 и r_2 , определенные очень приближенно.

По данным оптимальных опытов (табл. 2, 3) найдены r_1 и r_2 с минимальной абсолютной погрешностью (рис. 1, а).

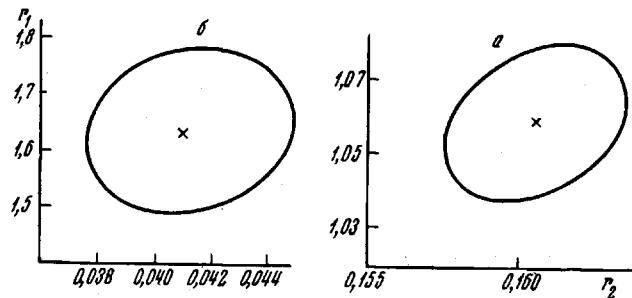


Рис. 1. Доверительные пределы для констант сополимеризации систем: а — BX — ВФЭ и б — ВДХ — ВФЭ; \times — значения r_1 и r_2 по методу «оврагов» и случайных направлений (исходные данные в табл. 2 и 3)

Полученные нами значения констант сополимеризации пары BX — ВФЭ ($r_{\text{BX}} = 1,059$ и $r_{\text{VFE}} = 0,161$) отличаются от констант, найденных Омори и сотр. [9] по методу Файнемана и Росса: $r_{\text{BX}} = 1,93$ и $r_{\text{VFE}} = 0,43$. Эти расхождения могут быть объяснены, во-первых, тем, что авторы [9] определяли константы сополимеризации не в условиях оптимального эксперимента ($[M_2]_1 = 0,9$ и $[M_2]_2 = 0,4$ мол. доли), а в области случайных соотношений мономеров ($[M_2] = 0,08; 0,11; 0,21; 0,35; 0,52$ мол. доли), когда погрешность расчета достигает большой величины, значения которой авторы не указали. Насколько важен для нахождения точных r_1 и r_2 выбор соотношения мономеров в исходной смеси, видно на примере графического определения констант по методу пересечений Майо и Льюиса [5], на основании данных табл. 1 и 2 (рис. 2). Пересечение линий, соответствующих опытам, в которых исходное содержание эфира (M_2) составляло 0,20; 0,40 и 0,60 мол. долей и примерно совпадало с условиями, принятыми Омори, смещено по сравнению с пересечением линий оптимальных опытов в область более высоких значений r_1 и r_2 . Во-вторых, разница в величинах констант, найденных нами и Омори, может быть обусловлена различием в методике эксперимента и степени очистки исходных мономеров.

Вычисленные ранее $r_{\text{VDX}} = 2,37$ и $r_{\text{VFE}} = 0,38$ [2] отличаются от найденных нами $r_{\text{VDX}} = 1,634$ и $r_{\text{VFE}} = 0,041$ (рис. 1, б), в основном, по первой из указанных выше причин.

Таблица 3
Сополимеризация ВДХ и ВЭФ (M_2) при оптимальных соотношениях мономеров для расчета r_1 и r_2

$[M_2]$, мол. доля	Cl, %	$[m_2]$, мол. доля	Кон- вер- сия, %	Продол- житель- ность ре- акции, часы	$[M_2]$, мол. доля	Cl, %	$[m_2]$, мол. доля	Кон- вер- сия, %	Продол- житель- ность ре- акции, часы
0,5010	49,81	0,2753	1,07	4	0,9754	17,65	0,7177	0,50	11
	49,78	0,2758				17,79	0,7156		
0,5020	48,56	0,2910	0,92	4	0,9754	17,90	0,7139	0,58	11
	48,32	0,2941				17,63	0,7180		

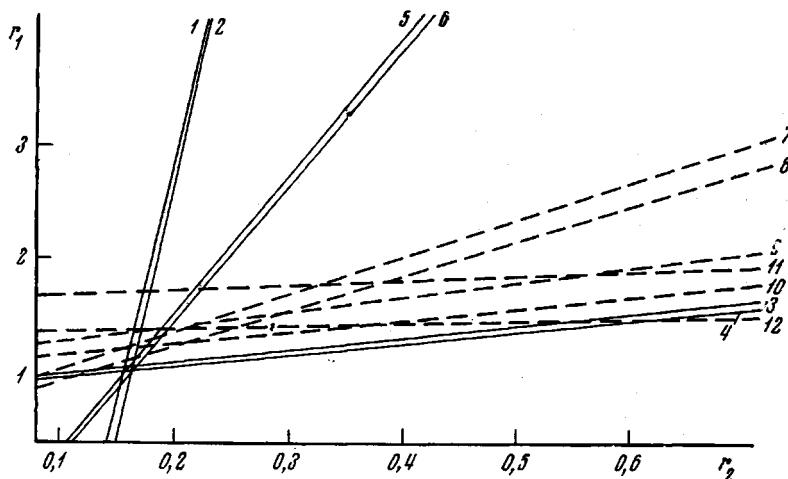


Рис. 2. Определение $\gamma_{\text{ВХ}}$ и γ_{VF_9} по методу пересечений [5]. Содержание ВФЭ в исходной смеси (мол. доли):
1, 2 — 0,9124; 3 — 0,4141; 4 — 0,4186; 5, 6 — 0,80; 7, 8 — 0,60; 9, 10 — 0,40;
11, 12 — 0,20

На основании найденных констант сополимеризации рассчитаны факторы Q и e , энергия локализации L для ВФЭ и донорный инкремент x' феноксигруппы (табл. 4). Расчет L и x' произведен по методу [10].

Значения L , Q и e для ВФЭ соответствуют экспериментальным данным о его низкой реакционноспособности в радикальной гомополимеризации [11]. Относительно высокая активность ВФЭ в сополимеризации с ВХ и ВДХ, по-видимому, обусловлена проявлением полярного эффекта в этих

Таблица 4

Некоторые характеристики радикальной реакционноспособности ВФЭ *

Система	L, β	x'	Q	e
ВХ — ВФЭ	2,075	-0,28	0,032	-1,13
ВДХ — ВФЭ	2,016	-0,19	0,074	-1,29

* Для расчета были приняты $Q_{\text{ВХ}} = 0,044$, $e_{\text{ВХ}} = 0,20$; $Q_{\text{ВДХ}} = 0,22$, $e_{\text{ВДХ}} = 0,36$; $L_{\text{ВХ}} = 1,982 \beta$, $x_{\text{ВХ}} = 0,34$; $L_{\text{ВДХ}} = 1,835 \beta$, $x'_{\text{ВДХ}} = 0,57$ [10].

опытов использовали среднюю фракцию (примерно 0,5 от первоначального объема), которая дала отрицательные результаты при испытании на ацетилен, перекиси, хлористый водород, альдегиды, соединения железа и влагу [13].

ВДХ промывали подкисленным 10%-ным раствором FeSO_4 и 10%-ным раствором NaOH , подсушивали поташом, пропускали через колонку с силикагелем и перегоняли в атмосфере сухого очищенного азота. Отбирали фракцию, имевшую т. кип. 31,5–31,7°, $n_D^{20} 1,4250$ [14], и дегазировали в глубоком вакууме. Перекиси в подготовленном таким образом ВДХ не были обнаружены [15].

ВФЭ получали и очищали до т. кип. 66°/35 мм и $n_D^{20} 1,5224$ по методике [16]. Далее в условиях глубокого вакуума ВФЭ дегазировали, переконденсировали над натриевым зеркалом и дозировали для опытов весовым методом. Содержание примесей в ВФЭ, по данным газо-жидкостной хроматографии, не превышало 0,01%.

Динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) многократно перекристаллизовывали из метанола и высушивали в вакууме (т. пл. 103°).

Методика эксперимента. Реакционные ампулы заполняли в глубоком вакууме, исключая попадание кислорода и влаги воздуха. Расчет исходной смеси вели по формуле:

$$A = B \left(\frac{N_B}{N_A} \cdot \frac{M_B}{M_A} + 1 \right) - B, \quad (3)$$

О значительной полярности переходного состояния, понижающей энергию активации реакций перекрестного роста, свидетельствуют значения x' и e сомономеров.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Технический ВХ пропускали через медноаммиачный раствор, разбавленную серную кислоту, едкое кали [12], силикагель с нанесенным на него CoCl_2 и ангидрон. Выходящий газ конденсировали в условиях глубокого вакуума в ампулу, охлаждаемую жидким азотом, и дегазировали. Для

испытаний на ацетилен, перекиси, хлористый водород, альдегиды, соединения железа и влагу [13].

где A — вес хлорида, g ; B — вес эфира, взятого для опыта, g ; N_A и N_B — заданные мол. доли хлорида и эфира, соответственно, а M_A и M_B — их молекулярные веса.

ВХ и ВДХ дозировали манометрическим методом [17]. Перед отпайванием в реакционные ампулы впускали сухой очищенный азот. Сополимеризацию проводили при $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$ в присутствии 0,2 вес. % ДАК до небольшой глубины превращения. Высаженные и многократно промытые метаволом сополимеры высушивали в глубоком вакууме. Состав сополимеров рассчитывали по формулам:

$$\text{Содержание ВХ в сополимере, мол. доли} = 1 - \frac{\text{Cl, \%}}{\text{Cl, \%} \cdot 0,4796 + 29,5587}. \quad (4)$$

$$\text{Содержание ВДХ в сополимере, мол. доли} = 1 - \frac{\text{Cl, \%}}{\text{Cl, \%} \cdot 0,1931 + 59,1170}. \quad (5)$$

Некоторые из предварительных опытов проведены по методике, описанной в [2]. Вхождение ВФЭ в сополимеры с ВХ и ВДХ подтверждается анализами на хлор и ИК-спектрами, содержащими характеристические частоты бензольного кольца ($678, 760, 1590, 1600, 3036, 3062 \text{ см}^{-1}$) и частоты, характерные для феноксигруппы ($1025, 1065, 1173, 1236 \text{ см}^{-1}$).

Выводы

На основании данных оптимального эксперимента рассчитаны константы сополимеризации систем винилхлорид — винилфениловый эфир и винилиденхлорид — винилфениловый эфир по методу «оврагов» и случайных направлений с использованием электронно-вычислительной машины.

Определены факторы активности Q и e , энергия локализации и донорно-акцепторный инкремент для винилфенилового эфира.

Поступила в редакцию
6 IX 1967

ЛИТЕРАТУРА

- Г. И. Дерябина, Н. А. Тюкавкина, А. В. Калабина, Сб. Химия ацетилена, из-во «Наука», 1968, стр. 372.
- Н. А. Тюкавкина, А. В. Калабина, Г. И. Дерябина, Г. Т. Жихарев, А. Д. Бирюкова, Высокомолек. соед., 6, 1573, 1964.
- Г. И. Гершенгорн, Информационный сборник трудов вычислительного центра Иркутского гос. университета, 1966, стр. 59.
- P. R. Tidwell, G. A. Mortimer, J. Polymer Sci., A3, 369, 1965.
- F. T. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1954, 1944.
- M. Finegan, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
- Т. Алфрей, Д. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953, стр. 17.
- А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1269, 1947.
- Э. Омори, И. Ои, Т. Оцу, М. Имото, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 68, 1600, 1965.
- Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966, стр. 255, 274.
- А. В. Калабина, Н. А. Тюкавкина, В. А. Круглова, Высокомолек. соед., 3, 1155, 1961.
- G. Burnett, W. Wright, Proc. Roy. Soc., 221, 28, 1954.
- Аналитическая химия полимеров, т. 1, под ред. Г. Клайна, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 465.
- Г. Я. Гордон, Хлористый винилиден и его сополимеры, Госхимиздат, 1957, стр. 7.
- Г. Я. Гордон, Диссертация, 1954.
- М. Ф. Шостаковский, М. С. Бурмистрова, Ж. прикл. химии, 15, 260, 1942.
- А. Д. Абкин, Диссертация, 1951.

CALCULATION OF COPOLYMERIZATION CONSTANTS

IN SYSTEMS VINYL (VINYLDENE) CHLORIDE — VINYLPHENYL ETHER

G. I. Deryabina, G. I. Gershengorn

Summary

Copolymerization constants for binary systems vinylchloride or vinylidenechloride — vinylphenyl ether have been calculated using the data of optimum experiment according to «ravine method» and random directions on computer ($r_{VC} = 1,059$, $r_{VPE} = 0,161$ and $r_{VDC} = 1,634$, $r_{VPE} = 0,041$). 95% confidence limits for the copolymerization constants have been determined. Localization energy, donor-acceptor increment and Q — e factors have been found from the copolymerization constants.