

О «ПРЕДЕЛЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ» * ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

А. М. Хомутов

Активность радикалов простых виниловых эфиров при сополимеризации метилакрилата и винилэтилового эфира впервые определил автор [2] из уравнений:

$$m_2 = k_x M_2^0 \quad (I) \quad \text{и} \quad r_3 = \frac{M_2^0}{M_1^0} \quad (II)$$

Предложенный метод применим: а) когда сополимеризация описывается дифференциальным уравнением [3]:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{r_1 M_1 + M_2}{r_2 M_2 + M_1}; \quad (III)$$

б) если отсутствуют побочные реакции до полного израсходования более активного сомономера; в) при глубоких превращениях количество звеньев менее активного мономера не превышает 50 мол.%; г) образуются сополимеры с регулярным чередованием звеньев сомономеров; д) реакция сополимеризации прекращается после израсходования более активного мономера («предел полимеризации»). Последний процесс открыт Абкиным, Медведевым и Гиндиным [4] на примере сополимеризации бутадиена и акрилонитрила. Они интегрировали уравнение (III) и предложили метод определения «предела полимеризации» [4].

При изучении сополимеризации метилакрилата (МА) и винилэтилового эфира (ВЭЭ) нами также наблюдался «предел полимеризации». Константа сополимеризации ВЭЭ (r_1) равна нулю и количество непрореагировавшего ВЭЭ вычислено согласно уравнениям [5]:

$$A = \frac{z_0^\alpha}{M_2^0} \left(z_0 - \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1} \right)^\beta \quad (IV) \quad \text{и} \quad \lim_{M_2 \rightarrow 0} M_1 = A^{-1} \quad (V),$$

где

$$z_0 = \frac{M_1^0}{M_2^0}, \quad \alpha = \frac{r_2}{1 - r_2}, \quad \beta = \frac{1 - r_1 r_2}{(1 - r_1)(r_2 - 1)}$$

M_1^0 и M_2^0 — начальная концентрация мономеров, мольные доли; M_1 и M_2 — конечная концентрация непрореагировавших мономеров, мольные доли; r_1 и r_2 — константы сополимеризации.

Количество звеньев ВЭЭ (m_1) в сополимере определялось уравнением (VI):

$$m_1 = \frac{(M_1^0 - M_1) \cdot 100}{(M_1^0 - M_1) + (M_2^0 - M_2)} \quad (VI)$$

В табл. 1 приведен состав сополимеров МА — ВЭЭ, полученный экспериментально и рассчитанный. Имеется расхождение между составами сополимеров, определенными экспериментально, и расчетом. Они вполне допустимы, если принять во внимание точность расчета состава сополимеров и определения констант сополимеризации r_1 и r_2 ** [7]. Таким образом, подтверждено существование «предела полимеризации» для простых виниловых эфиров.

Интересно было применить уравнения (IV) и (V) для определения исходной концентрации сомономеров, при которой образуются сополимеры с регулярным чередованием звеньев. Расчет проведен для пары МА — ВЭЭ (см. табл. 2).

Из табл. 2 следует, что при исходной концентрации ВЭЭ в реакции от

* Термин предложен Абкиным, Медведевым и Гиндиным [4].

** Точность расчета по методу «пересечения» константы $r_2 \approx \pm 3\%$ и параметров α и $\beta \approx \pm 1,3\%$.

Таблица 1

Состав сополимеров МА — ВЭЭ
(Константы сополимеризации: $r_{ВЭЭ} = 0$ и $r_{МА} = 3,3$ [6])

Состав исходной смеси мономеров, мол. %		Эксперимент				Расчет	
		непрореагировавший мономер, мол. доли		состав сополимера, мол. %		состав сополимера при $MMA \rightarrow 0$	
ВЭЭ	МА	ВЭЭ	МА	ВЭЭ	МА	ВЭЭ	МА
25	75	0,042	0,00023	12,92	87,08	16,46	83,54
50	50	0,0962	0,00012	28,2	71,8	28,86	71,14
75	25	0,19	0,0007	42	58	40,0	60,0

Таблица 2

Состав сополимеров МА и ВЭЭ в зависимости от исходной концентрации сомономеров
($r_{МА} = 3,3$, $r_{ВЭЭ} = 0$)

Состав исходной смеси мономеров				z_0	A	A ⁻¹	Звенья ВЭЭ, мол. %
мол. %		мол. доли					
ВЭЭ	МА	ВЭЭ	МА				
80	20	1,0694	0,2374	4	1,139	0,8779	41,73
85	15	1,1471	0,2324	5,667	1,011	0,989	43,85
90	10	1,2251	0,1352	9,0	0,9013	1,1095	43,1
90,9	9,1	1,2403	0,1242	9,986	0,8842	1,1309	45,83
91	9	1,2420	0,1230	10,09	0,881	1,135	46,6
92	8	1,2669	0,10941	11,49	0,8312	1,1612	45,57
95	5	1,3057	0,0688	19,0	0,8042	1,2435	47,9

Таблица 3

Расчет исходной концентрации винилиденхлорида (ВХ) и ВЭЭ для получения сополимера с регулярным чередованием звеньев
($r_{ВХ} = 3,2$, $r_{ВЭЭ} = 0$ [6])

Состав исходной смеси мономеров				z_0	A	A ⁻¹	Звенья ВЭЭ, мол. %
мол. %		мол. доли					
ВЭЭ	ВХ	ВЭЭ	ВХ				
85	15	1,222	0,193	5,67	1,035	0,9652	44,2
90	10	1,208	0,134	9	0,9139	1,088	47,3
90,3	9,7	1,2132	0,1304	9,3	0,9032	1,1	47,0
90,5	9,5	1,2170	0,12277	9,53	0,9041	1,106	47,0
91	9	1,2257	0,1211	10,12	0,8932	1,1195	47,0
93,8	6,2	1,274	0,0843	15,1	0,836	1,1961	48,0

90 мол. % и выше состав сополимера почти не изменяется, однако расчет не дает содержания звеньев ВЭЭ, равного 50 мол. %. Заниженные результаты, по-видимому, зависят от тех же причин, что и данные табл. 1. Между тем исходная концентрация ВЭЭ, необходимая для регулярного чередования, близка к концентрации, определенной из уравнения (I) (90,9 мол. %).

Расчет состава исходной концентрации ВЭЭ, необходимой для регулярного чередования звеньев, выполнен для сополимеров винилиденхлорида и ВЭЭ (см. табл. 3).

По данным табл. 3 определена константа r_3 уравнения (II), которая оказалась равной 9. Таким образом, активность радикала ВЭЭ, равная 10, при сополимеризации с МА несколько выше, чем с ВХ. Интересно отметить, что $r_3 = z_0$.

Выводы

Предложен метод расчета активности радикала простого винилового эфира, исходя из «предела полимеризации» и регулярного чередования звеньев мономеров в сополимере.

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

Поступила в редакцию
5 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

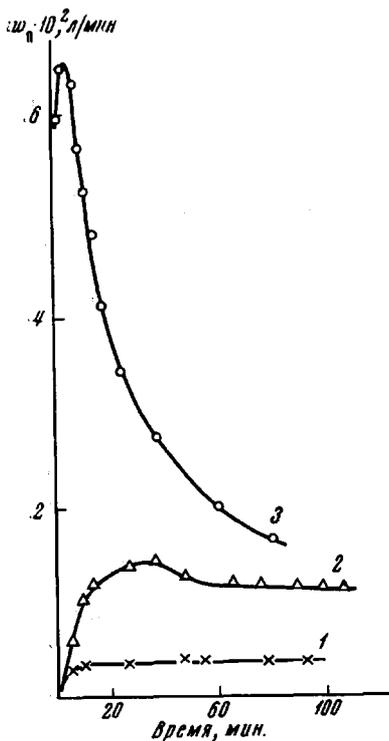
1. А. Д. Абкин, С. С. Медведев и Л. М. Гиндин, Труды 3-й конференции по высокомолекулярным соединениям, Изд-во АН СССР, 1949, стр. 37.
2. А. М. Хомутов, Высокомолек. соед., 5, 1121, 1963.
3. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1595, 1944.
4. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1269, 1947.
5. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 56, 177, 1947.
6. F. R. Mayo, F. M. Lewis, C. Walling, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1529, 1948.
7. Т. А. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953, стр. 37.

УДК 66.095.264:678.742

АКТИВАЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ НА ОСНОВЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ ВАНАДИЯ И АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ПОМОЩИ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

П. Е. Матковский, А. Д. Помогайло, Г. А. Бейжольд,
Н. М. Чирков

Системы, состоящие из предварительно приготовленных азотсодержащих комплексов VCl_4 , $VOCl_3$, $TiCl_4$ и алюминийорганических соединений, как правило, являются относительно стабильными саморегулирующимися катализаторами полимеризации этилена [1], однако в насыщенных углеводородных растворителях активность их при полимеризации по сравнению с бинарными каталитическими системами весьма незначительна. Нами установлено, что катализаторы такого типа можно активировать введением в систему безводного хлористого алюминия в таком количестве, чтобы отношение $AlCl_3/MeX_n$ было равно 0,3—8,0 ($MeX_n = VCl_4, VOCl_3, TiCl_4$). Активирующее действие хлористого алюминия наблюдалось во всех случаях (изучены системы, состоящие из $2VOCl_3 \cdot 3Py$, $VCl_4 \cdot 2Py$, $VOCl_3 \cdot DRu$, $VCl_4 \cdot 2AN$, $VCl_4 \cdot 2AN$, $VCl_4 \cdot 2ДАА$, $VCl_4 \cdot 2ДМА$, $VOCl_3 \cdot 3ДАА$ и диизобутилалюминийхлорида, где Py — пиридин, DRu — α, α -дипиридил, AN — акрилонитрил, $ДАА$ — диаллиламин, $ДМА$ — диметиланилин), однако более заметно проявлялось в случае каталитических систем, приготовленных на основе соединений ванадия. В качестве примера на рисунке приведены результаты, полученные с каталитической системой $VCl_4 \cdot 3AN$ —



Влияние хлористого алюминия на кинетику полимеризации этилена в присутствии каталитической системы $VCl_4 \cdot 3AN - Al(C_4H_9-изо)_2Cl$ при 60° . $[C_2H_4] = 0,04$ моль/л; n -гептан — 100 мл; $[VCl_4 \cdot 3AN] = 1,72$ ммоль/л; $Al/V = 5,8$; $[AlCl_3]$ (ммоль/л):
1 — 0; 2 — 5,66; 3 — 11,35