

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) XIII

1971

№ 8

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64 : 542.952/954

**ЗАВИСИМОСТЬ НЕОДНОРОДНОСТИ ПО СОСТАВУ ОТ КОНВЕРСИИ
ПРИ ПОЛУЧЕНИИ БИНАРНЫХ СОПОЛИМЕРОВ С МАЛЫМИ
КОЛИЧЕСТВАМИ ВТОРОГО МОНОМЕРА**

Л. Д. Мазо, А. И. Агеев, А. И. Езриелев, Е. С. Роскин

Неоднородность сополимеров по составу в значительной степени влияет на их физические и физико-химические свойства. Однако число работ, в которых исследуется неоднородность сополимеров по составу, сравнительно невелико [1—8]. Наиболее полную информацию о составе сополимера дают кривые распределения сополимера по составу. Для систем, подчиняющихся уравнению Майо — Льюиса [9], они могут быть рассчитаны из условий сополимеризации и относительных активностей. Однако, как вычисление, так и использование этих кривых связано с большими трудностями. Поэтому было предложено характеризовать неоднородность сополимера по составу определенными числовыми величинами. Так, Скейст [3] за меру неоднородности сополимера по составу принимает «межчетвертное расстояние», равное разнице между содержанием мономера в сополимере, образующимся при 25 и 75 %-ной конверсии мономеров. Маркерт [7] предлагает использовать в качестве критерия неоднородности по составу «начальное отклонение», равное разнице в содержании мономера в сополимере при нулевой и при полной конверсии мономеров.

Основным недостатком предложенных численных величин является независимость их от конверсии мономеров и, связанная с этим, непригодность для описания влияния конверсии мономеров на неоднородность по составу образующихся сополимеров. В то же время, реальные процессы получения сополимеров проводят до определенной конверсии мономеров, как правило, не равной 100 %, причем критерием, определяющим конверсию, до которой следует проводить сополимеризацию или при которой необходимо «исправлять» соотношение мономеров в сополимеризуемой смеси, следует считать допускаемую неравномерность сополимера по составу.

Цель данной работы — нахождение численной величины, характеризующей неравномерность по составу сополимера, зависящей от конверсии и легко вычисляемой из начального соотношения мономеров и констант сополимеризации. Хотя предлагаемая величина удобна для рассмотрения при любых составах сополимера, в настоящей работе показан важный частный случай получения бинарных сополимеров, содержащих малые количества второго мономера. Так как при этом $M_1/M_2 \gg 1$, то уравнение Майо — Льюиса упрощается

$$\frac{d M_1}{d M_2} = 1 + r_1 \frac{M_1}{M_2} \quad (1)$$

Следует отметить, что при $r_2 = 0$ уравнение (1) справедливо при любых соотношениях мономеров. Принимая $x = M_1/M_2$, из уравнения (1)

получаем

$$\frac{d M_2}{M_2} = \frac{dx}{1 + (r_1 - 1)x}, \quad (2)$$

откуда

$$\ln \frac{M_{2_k}}{M_{2_0}} = \frac{1}{r_1 - 1} \ln \frac{1 + (r_1 - 1)x_k}{1 + (r_1 - 1)x_0}, \quad (3)$$

где M_{2_0} и M_{2_k} — начальная и конечная концентрации второго мономера, $x_0 = M_{1_0}/M_{2_0}$, $x_k = M_{1_k}/M_{2_k}$. Так как величина dM_1/dM_2 , равная мольному отношению мономерных звеньев в образующемся сополимере, характеризует его состав, то естественно в качестве величины, характеризующей неоднородность по составу, взять отношение максимального состава к минимальному $\frac{(dM_1/dM_2)_{\max}}{(dM_1/dM_2)_{\min}}$, которое можно назвать степенью неоднородности сополимера по составу N .

С целью получения волокнообразующих сополимеров нами исследовалась [10—12] бинарная сополимеризация акрилонитрила (АН) с некоторыми мономерами аллильного типа. В качестве примера проведены расчеты степени неоднородности по составу для сополимеров АН со следующими мономерами: металлилхлоридом (МАХ), N, N-диэтилметалламином (ДЭМА), бицикло-(2, 2, 1)-гептен-5-дикарбоновой-2, 3 кислотой (ДК) и ее ангидридом (АДК). Константы сополимеризации АН с указанными мономерами для температуры 60° представлены в табл. 1.

Использование N в качестве величины, характеризующей неоднородность по составу, очень удобно с точки зрения использования уравнения (3) для расчета зависимости ее от конверсии, начального состава и константы сополимеризации r_1 . Задаваясь максимальным и минимальным составом сополимера, можно с помощью уравнения (1) рассчитать x_0 и x_k , обеспечивающие получение сополимера заданного состава и степени неоднородности. Подставляя эти значения x_0 и x_k в уравнение (3), можно вычислить значение M_{2_k} в конечный момент сополимеризации, а, зная x_k и M_{2_k} , можно определить и M_{1_k} . Из M_{1_k} , M_{2_k} , M_{1_k} , M_{2_k} легко вычисляется конверсия мономеров, при которой образуется сополимер, имеющий заданную степень неоднородности по составу. На основании этих расчетных данных строятся зависимости (рис. 1, 2), позволяющие легко и быстро определять условия получения сополимеров заданного состава и степени неоднородности.

Из рис. 1, а видно, что неоднородность сополимеров по составу увеличивается с возрастанием конверсии мономеров в сополимер. С увеличением конверсии увеличивается также угол наклона касательной к кривой,

Таблица 1
Константы сополимеризации акрилонитрила с некоторыми мономерами аллильного типа

Второй мономер	Среда	r_1	r_2	Литература
Металлилхлорид	Бензол, диметилформамид, в массе	$1,26 \pm 0,06$	0	[10]
N,N-диэтилметалламин	51,5%-ный водный раствор роданистого натрия	$0,87 \pm 0,11$	0	[11]
Бицикло-(2,2,1)-гептен-5-дикарбоновая-2,3 кислота	Вода 51,5%-ный водный раствор роданистого натрия	$1,96 \pm 0,36$ $3,58 \pm 0,33$	0 0	[12] [12]
Ангидрид бицикло-(2,2,1)-гептен-5-дикарбоновой-2,3 кислоты	Бензол, диметилформамид, в массе	$3,58 \pm 0,33$	0	[12]

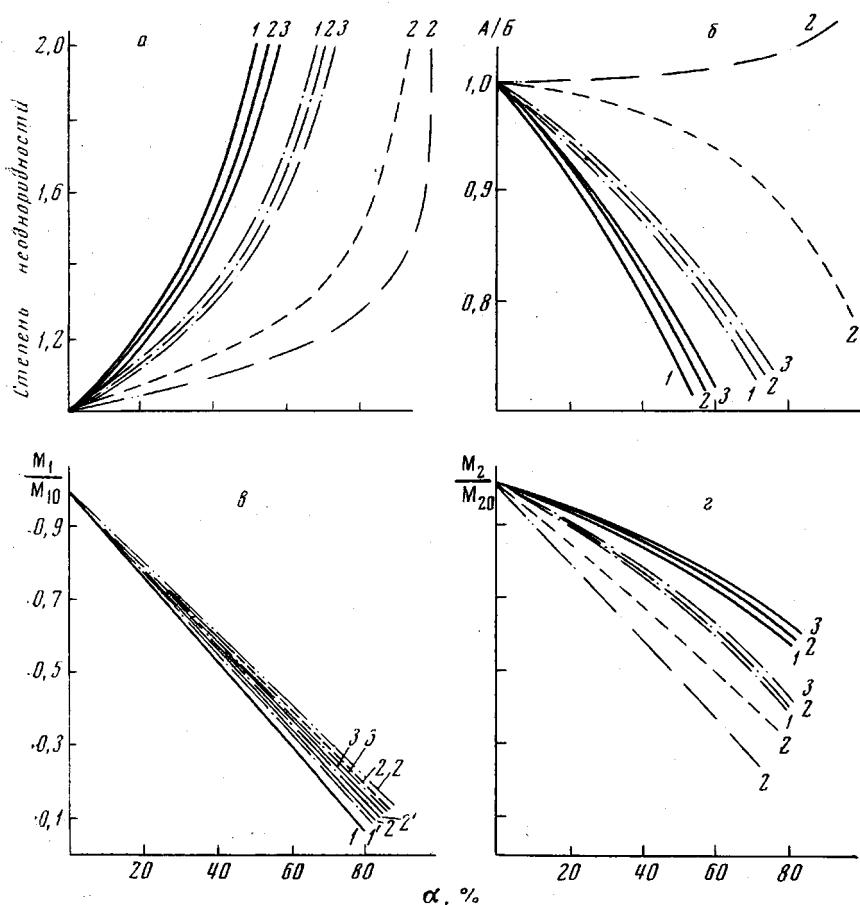


Рис. 1

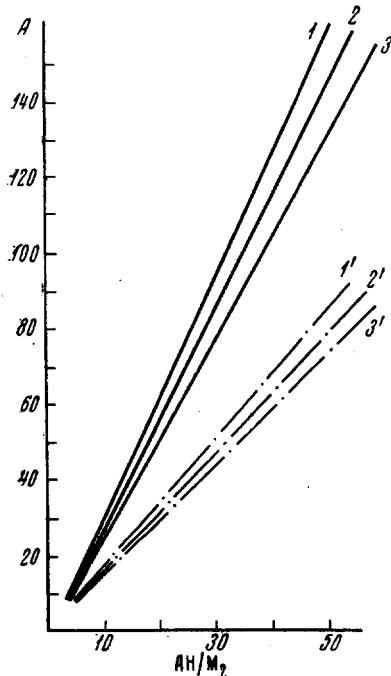


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость неоднородности сополимера по составу (а), относительного интегрального состава сополимера A/B (б), доли незаполимеризовавшегося акрилонитрила (в) и второго мономера (г) от степени превращения мономеров α . Начальное соотношение мономеров в реакционной смеси $M_{10}/M_{20} = 10$ (1); 20 (2) и 50 (3); $r_1 = 3,58$ (—); 1,96 (— · —); 1,26 (— — —) и 0,87 (— · · —)

Рис. 2. Зависимость среднего интегрального состава сополимера (A) от соотношения мономеров в исходной смеси при постоянной степени неоднородности по составу N : 1, 1' — 1,3; 2, 2' — 1,6; 3, 3' — 2,0; $r_1 = 3,58$ (1 — 3) и 1,96 (1' — 3')

т. е. скорость увеличения неоднородности сополимера по составу возрастает с увеличением конверсии. Как и следовало ожидать, чем больше значение r_1 отличается от единицы, тем быстрее нарастает неоднородность сополимера по составу.

Изменение относительного интегрального состава сополимера (средний интегральный состав : начальный состав сополимера) с увеличением конверсии показано на рис. 1, б, из которого видно, что эта величина уменьшается для $r_1 > 1$, причем наиболее резко в случае $r_1 = 3,58$, и незначительно увеличивается при $r_1 = 0,87$. Из рис. 1, б видно также, что зависимости для различных выбранных соотношений мономеров практически сливаются в одну линию, как в случае $r_1 = 1,96$, так и при $r_1 = 3,58$. Отсюда можно принять, что изменение относительного интегрального состава сополимера со степенью превращения мономеров практически не зависит от состава исходной мономерной смеси в изученных пределах. Это существенно облегчает расчет зависимости среднего интегрального состава сополимера от степени превращения мономеров для различных составов мономерных смесей.

На рис. 1, в, г приведены соответственно зависимости доли незаполимеризовавшегося АН и второго мономера от конверсии. Линейная зависимость между M_1/M_{1_0} и степенью превращения мономеров в реакционной смеси для АН связана с тем, что для всех указанных соотношений мономеров образующийся сополимер в основном состоит из звеньев АН. Поэтому с достаточным приближением можно считать, что степень превращения АН равна конверсии мономеров в полимер. Из рис. 1, в видно, что скорость изменения доли незаполимеризовавшегося второго мономера значительно быстрее меняется с увеличением конверсии при меньших значениях r_1 , причем с уменьшением начального соотношения мономеров в реакционной смеси угол наклона этих кривых несколько увеличивается. Однако и для этих зависимостей также с достаточным приближением можно считать, что для различных x_0 они сливаются в одну линию как для $r_1 = 1,96$, так и для $r_1 = 3,58$. Таким образом, можно принять, что начальное соотношение мономеров в реакционной смеси практически не влияет на зависимости доли незаполимеризовавшегося второго мономера от конверсии в изученных пределах (при $M_{1_0}/M_{2_0} > 10$).

Из рис. 1, б видно, что относительный интегральный состав является функцией степени превращения мономеров и практически не зависит от начального состава мономерной смеси. Для $M_{1_0} \gg M_{2_0}$ уравнение (1) переходит в

$$\left(\frac{d M_1}{d M_2} \right)_0 = r_1 \frac{M_{1_0}}{M_{2_0}} \quad (4)$$

Отсюда

$$\frac{(d M_1/d M_2)_n}{r_1 (M_{1_0}/M_{2_0})} = \varphi(\alpha), \quad (5)$$

где $(d M_1/d M_2)_n$ — средний интегральный состав сополимера, а α — степень превращения мономеров в сополимер. Тогда

$$\left(\frac{d M_1}{d M_2} \right)_0 = r_1 \varphi(\alpha) \frac{M_{1_0}}{M_{2_0}}, \quad (6)$$

т. е. интегральный состав сополимера прямо пропорционален начальному составу мономерной смеси при постоянной степени превращения. Вместе с тем, из рис. 1, а видно, что при постоянной степени неоднородности сополимера по составу выход практически не зависит от соотношения мономеров в реакционной смеси в изученных пределах. Отсюда можно заклю-

чить, что определенная степень неоднородности соответствует определенной конверсии, которая не зависит от начального состава мономерной смеси. Это доказывает, что состав сополимера при постоянной степени неоднородности линейно зависит от начального состава мономерной смеси. Кривые такой зависимости приведены на рис. 2.

Выводы

1. Дан анализ и предложен метод расчета зависимости степени неоднородности по составу образующихся сополимеров от конверсии для систем, содержащих небольшие количества второго мономера в исходной реакционной смеси.

2. Предложены графические зависимости, позволяющие легко и быстро вычислять условия получения сополимера, требуемого состава и заданной степени неоднородности по составу:

Ленинградский институт
текстильной и легкой промышленности
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
23 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Simha, H. Branson, J. Chem. Phys., **12**, 253, 1944.
2. W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., **13**, 199, 1945.
3. I. Skeist, J. Amer. Chem. Soc., **68**, 1781, 1946.
4. G. Ham, Copolymerization, New York — London — Sidney, 1964.
5. В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, Успехи химии, **37**, 2247, 1968.
6. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1965.
7. G. Markert, Makromolek. Chem., **103**, 109, 1967.
8. G. Markert, Makromolek. Chem., **109**, 112, 1967.
9. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1594, 1944.
10. А. И. Агеев, А. И. Езрилев, Е. С. Роскин, Высокомолек. соед., **B9**, 571, 1967.
11. А. И. Агеев, А. И. Езрилев, Е. С. Роскин, Высокомолек. соед., **A10**, 2460, 1968.
12. Л. Д. Мазо, А. И. Езрилев, Е. С. Роскин, Высокомолек. соед., **B10**, 615, 1968.

УДК 541.64:542.952/954 : 547.316.4

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА И ЭТИЛВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

**М. Ф. Шостаковский, Ю. Г. Кряжев, Т. И. Юшманова,
Э. И. Бродская, И. Д. Калихман**

Ранее Прайс и Маккеон [1] сообщили о безуспешной попытке катионной полимеризации винилацетилена и 3-этилвинаилацетилена в присутствии AlCl_3 и BF_3 .

В дальнейшем было показано, что в присутствии катализатора Циглера — Натта винилацетилен образует 1, 2, 4- и 1, 3, 5-тривинилбензол [2].

Чухаджян и Мигранян [3], проводя полимеризацию винил- и изопропенилацетилена на катализаторе $\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ и TiCl_4 , пришли к выводу, что преимущественно идет тримеризация этих соединений. Ими сообщается, что подбором условий можно получить линейный полимер, однако его строение не обсуждается.

Нами была осуществлена полимеризация винилизопропенилацетилена (ВИПА) [4] в присутствии обычных катализаторов катионной полимеризации и показана возможность получения полициклических, лестничных полимеров с системой сопряженных двойных связей.