

УДК 541.64:547.315.2:546.215

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ТИПУ
ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ РАДИКАЛЬНОЙ
ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА-1,3,
ИНИЦИИРУЕМОЙ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

*О. С. Фалькова, Р. А. Шляхтер, В. И. Валуев,
Х. М. Аванесова, М. Д. Королькова, Ю. Л. Спирин*

Исследование распределения по типам функциональности (РТФ) олигобутадиена, полученного в процессе радикальной полимеризации, позволяет рассчитать число актов передачи в этом процессе и найти отношение константы передачи к константе инициирования, а также вычислить разность энергии активации реакции передачи цепи и энергии активации инициирования, которые оказались равными 0,67 при 100° и 15,1 ккал/моль соответственно.

Применение перекиси водорода в качестве инициатора радикальной олигомеризации бутадиена приводит к образованию полифункциональных полимерных молекул [1, 2]. Исследование распределения по типу функциональности (РТФ) образцов олигомеров, полученных в различных условиях, позволило определить относительную долю молекул с различной функциональностью и рассчитать константу передачи цепи на олигомер в исследуемом процессе.

Экспериментальная часть

Олигобутадиены с концевыми ОН-группами получали радикальной полимеризацией бутадиена в присутствии перекиси водорода при мольном соотношении мономер : инициатор = 6 : 1, в растворе в изопропиловом спирте (60 вес.% при 80–110°) и при различных конверсиях мономера по известному методу [3].

РТФ определяли методом жидкостной адсорбционной хроматографии [4], молекулярные веса – на эбулиометре Рея с 15-спайной термопарой [5, 6]. Содержание ОН-групп определяли методом фталирования и спектрофотометрически на приборе ИКС-14 [7, 8].

Среднечисленную функциональность рассчитывали как отношение среднечисленного молекулярного веса к эквивалентному весу, вычисленному по содержанию ОН-групп.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены данные по РТФ для трех образцов олигомеров, синтезированных при конверсиях мономера 15, 53 и 82 %. На основании этих данных определена доля разветвленных молекул и число актов передачи цепи. Суммарное число актов передачи цепи, отнесенное к общему числу заполимеризовавшихся молекул, характеризует разветвленность олигомера ρ . При расчете доли разветвленных молекул исходили из предположения, что один акт передачи цепи на полимерную молекулу приводит к увеличению функциональности на единицу.

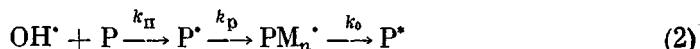
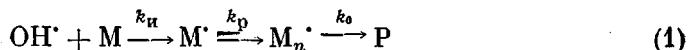
Ввиду высокой реакционной способности гидроксильного радикала в реакциях отрыва атома водорода [9–11] можно предположить, что при

Таблица 1

Зависимость РГФ олигомеров от конверсии, 100°

Конверсия мономера, %	Содержание олигомера (мол. %) со средней функциональностью				\bar{M}_n	ρ	C_{p_i}
	1	2	3	>3			
15	16,3	78,0	5,7	Отсутствует	2870	0,057	0,63
53	20,5	62,6	15,0	1,9	2640	0,207	0,49
82	11,5	65,4	12,5	10,6	2640	0,475	0,44

инициировании полимеризации перекисью водорода передача цепи главным образом осуществляется первичным радикалом OH^{\cdot} . Таким образом, расходование первичных гидроксильных радикалов, образованных при распаде перекиси водорода, происходит по двум конкурирующим направлениям: на инициирование полимеризации, приводящее к образованию линейного бифункционального олигомера и на передачу цепи на олигомер, в результате чего образуются полифункциональные разветвленные молекулы



(P – линейная бифункциональная молекула, P^{\star} – разветвленная трифункциональная молекула). Константа передачи цепи C_{p_i} выведена из соотношения скоростей указанных реакций

$$\frac{dP^{\star}}{dt} : \frac{dP}{dt} = \frac{k_{\text{ii}}[\text{P}]}{k_{\text{ii}}[\text{M}]} ; \quad \frac{k_{\text{ii}}}{k_{\text{ii}}} = C_{p_i} \quad (3)$$

Выразив концентрацию полимера через концентрацию мономера, получим

$$\frac{dP^{\star}}{dP} = C_{p_i} \frac{[M_0] - [M]}{[M]} = C_{p_i} \left(\frac{[M_0]}{[M]} - 1 \right) \quad (4)$$

Выражение (4) отражает «мгновенное» соотношение скоростей обеих реакций. Интегрирование его приведет к выражению

$$\rho = C_{p_i} \left(\frac{[M_0] 2,3 \lg \frac{[M_0]}{[M]}}{[M] - [M_0]} - 1 \right), \quad (5)$$

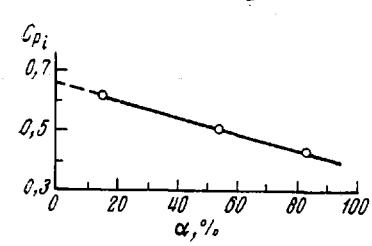
где $\rho = P^{\star}/P$.

Обозначив конверсию мономера через $\alpha = ([M_0] - [M]) / [M_0]$ и подставив ее в уравнение (5), получим уравнение, связывающее долю функциональных разветвлений или число актов передачи в процессе олигомеризации бутадиена с конверсией

$$\rho = -C_{p_i} \left[\frac{2,3 \lg (1 - \alpha)}{\alpha} + 1 \right] \quad (6)$$

Полученное уравнение аналогично уравнению Флори [12], выведеному для случая передачи цепи растущим макрорадикалом по двойной связи (спивка), с той разницей, что в уравнении Флори C_{p_i} представляет собой отношение константы передачи к константе роста (k_{ii}/k_p), а в уравнении (6) $C_{p_i} = k_{\text{ii}}/k_p$.

Установленное непостоянство константы C_{pi} при изменении конверсии мономера (табл. 1) связано с тем, что передача цепи осуществляется как на бифункциональные молекулы, так и на монофункциональные (образованные за счет передачи цепи на растворитель); при этом монофункциональные молекулы переходят в бифункциональные и при расчете рассматриваются как не участвовавшие в реакции передачи. Экстраполяция значений констант C_{pi} на нулевую конверсию дает возможность исключить эту погрешность и определить константу передачи цепи, которая оказалась равной $C_p = 0,67$ (рисунок). Аналогичный принцип вывода константы передачи и ее расчета при полимеризации стирола под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты для случая, когда отрыв атома водорода происходит под действием первичных радикалов, приведен в работе [13].



Экстраполяция C_{pi} на нулевую конверсию

Определение РТФ олигобутадиенов, синтезированных при 80, 100 и 110°, позволило аналогичным образом определить их ρ , а также установить зависимость константы передачи цепи C_{pi} от температуры (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость РТФ олигомеров от температуры, $\alpha = 43-53\%$

T, °C	Содержание олигомеров (мол.%) со средней функциональностью				M_n	ρ	C_{pi}
	1	2	3	>3			
80	40,7	54,3	5,0	Отсутствует	2170	0,050	0,15
100	20,5	62,6	15,0	1,9	2640	0,207	0,49
110	11,2	73,6	11,9	3,3	2300	0,185	0,60

Вычисленная по уравнению Аррениуса разность энергии активации реакции передачи цепи и энергии активации инициирования ($E_p - E_i$) оказалась равной 15,1 ккал/моль.

Государственный институт
прикладной химии

Поступила в редакцию
5 III 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, И. Б. Белов, Высокомолек. соед., Б13, 711, 1971.
2. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Е. Г. Эренбург, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., А14, 2291, 1972.
3. В. К. Грищенко, Ю. Л. Спирин, А. А. Берлин. Авт. свид. 193715, Бюлл. изобретений, 1967, № 7.
4. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, И. Л. Павлова, О. А. Розинова, Высокомолек. соед., А15, 2728, 1973.
5. Д. Рашилы, Кн. Методы исследования полимеров, под ред. П. Аллена, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 154.
6. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. Изд-во АН СССР, 1963, стр. 212.
7. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Практикум по химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1962.
8. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
9. E. H. Farmer, C. Moore, J. Chem. Soc., 1951, 131, 142.
10. J. Raley, F. Rust, W. Vaughan, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1336, 1948.
11. J. Brook, Trans. Faraday Soc., 53, 327, 1957.
12. P. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2893, 1947.
13. G. Henrici-Olivé, J. Polymer Sci., 48, 329, 1960.