

Условия и результаты опытов по сополимеризации этилена, пропилена и ЭНБ

Давление, атм	T, °C	Al/V	Время кон- такта, мин.	Концентрация мономеров, моль/л				Состав сополимера, мол. %					
				[C ₂ H ₄]	[C ₃ H ₆]	[ЭНБ]	[H ₂] · 10 ³	найдено	вычислено	C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	ЭНБ	
1	19	18	1	0,0498	0,485	0,0019	—	35,5	1,52	63,7	63,0	34,8	1,61
1	19	18	3	0,0498	0,485	0,0007	—	34,7	0,77	63,0	64,5	36,2	0,68
1	19	18	3	0,0347	0,557	0,0017	—	39,0	2,51	58,3	58,5	39,4	2,32
1	19	18	20	0,0347	0,557	0,0014	—	37,2	2,03	58,8	60,8	39,2	1,9
1	19	18	2	0,024	0,609	0,0003	—	42,7	5,04	51,9	52,2	42,9	5,19
1	19	18	8	0,024	0,609	0,0023	—	43,1	4,3	52,7	52,7	43,0	4,37
12	21,4	9	60	0,155	1,27	0,0099	6,4	36,0	2,6	66,0	61,4	31,5	2,61
12	36	9	60	0,256	2,83	0,0049	7,9	37,6	1,08	61,3	61,3	37,7	0,98
12	28,5	9	60	0,205	1,77	0,0045	4,35	34,6	1,15	64,2	64,3	34,7	1,1

но установленных и рассчитанных по уравнению (3) составов. Время контакта мономеров с катализатором не оказывает влияния на состав. Константы сополимеризации удовлетворяют уравнение (3) по крайней мере в диапазоне температур 19–36° (таблица).

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
11 VIII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. ФРГ 1534575, 1967; Бельг. пат. 697049, 1967.
2. H. Schecko, R. Caspary, G. Degler, Angew. Macromolec. Chem., 20, 141, 1971.
3. D. L. Christman, G. J. Keim, Macromolecules, 1, 358, 1968.
4. E. W. Duck, W. Cooper, XXIII International Congress Pure and Appl. Chemistry, Boston, 1971.
5. P. E. Wei, Analyt. Chem., 33, 215, 1961.
6. В. А. Зябина, Л. М. Коробова, И. А. Лившиц, Н. Н. Новикова, Н. В. Нельсон, Ж. прикл. спектроскопии, 17, 1048, 1972.
7. T. S. Lee, J. Kolthoff, E. In. Johnson, Rubber Chem. and Technol., 24, 384, 1951.
8. R. J. Kelly, H. K. Garner, H. E. Naxo, W. R. Bingham, Industr. and Engng. Chem., Product. Res. and Development, 1, 210, 1961.
9. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
10. G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori, G. Pajaro, Chimica e industria, 42, 468, 1960.

УДК 541(64+24):539.107

РАСЧЕТ ВЛИЯНИЯ СПОСОБА ДОЗИРОВКИ МОНОМЕРОВ НА МВР ПРОДУКТОВ ГОМОГЕННОЙ НЕОБРАТИМОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

C. И. Кучанов

Существенной трудностью, возникающей при синтезе высокомолекулярных продуктов методом гомогенной поликонденсации, является необходимость соблюдения строго эквимольного соотношения исходных мономеров [1, 2]. Однако в случае необратимой поликонденсации выполнение этого условия требуется только при одновременной загрузке обоих мономеров. Если подавать мономер, взятый в избытке, с достаточно малой скоростью, то, как показывают эксперименты [3–5], можно получить высокомолекулярные продукты даже при значительном отклонении соотношения моно-

меров от эквимольного. Качественное объяснение этого факта было дано в работах [3, 6]. Что касается количественных соотношений, позволяющих связать характеристики МВР полимера с условиями дозировки мономеров и их активностью, то они до настоящего времени отсутствовали.

В данной работе рассчитано МВР полимера, полученного двухстадийной поликонденсацией мономеров, содержащих два типа функциональных групп А и В неизменной активности. На первой стадии загружаются одновременно оба мономера в неэквимольном соотношении, так что начальное число функциональных групп А меньше, чем В. По окончании этой стадии образуются олигомерные промежуточные продукты, все молекулы которых содержат на концах только группы В. В ходе второй стадии в реакционную систему вводится с определенной скоростью избыток мономера, содержащего группы А * (так как рассматриваемая схема процесса включает, как частный случай, одностадийную поликонденсацию, когда к одному из мономеров постепенно добавляется второй, то полученные ниже результаты будут охватывать также и этот процесс).

Для полного описания реакционной смеси необходимо задать кинетическое распределение $N(a, b, n, t)$, т. е. количество каждого индивидуальных молекул, имеющих к моменту времени t степень поликонденсации n и содержащих a функциональных групп типа А и b групп типа В. То обстоятельство, что в дальнейшем расчете используются количества реагентов, а не их концентрации, связано с фактом изменения реакционного объема за счет подпитки. Эквивалентной кинетическому распределению, но более удобной для расчета величиной является производящая функция g , связанная с этим распределением соотношением

$$g(x, y, s, t) = \frac{1}{M} \sum_{\{n, a, b\}} s^n x^a y^b N(a, b, n, t), \quad (1)$$

где M — характерный для рассматриваемого процесса масштаб. По аналогии с работой [8] можно, исходя из кинетической схемы процесса, написать для каждой из двух стадий свое уравнение в частных производных относительно функции g . Для описания первой стадии такое уравнение было выведено ранее (см. уравнение (13) работы [8]), и там же было найдено его общее решение, позволяющее определить кинетическое распределение образующихся после окончания первой стадии промежуточных продуктов. Соответствующее этому распределению выражение для производящей функции $h(y, s)$ будет, в свою очередь, служить начальным условием для уравнения второй стадии процесса

$$\frac{\partial g}{\partial \tau} = \sigma(\tau) sx^2 - \left(\mu_x x \frac{\partial g}{\partial x} + \mu_y y \frac{\partial g}{\partial y} \right) + \frac{\partial g}{\partial x} \frac{\partial g}{\partial y}; \quad g(x, y, s, 0) = h(y, s), \quad (2)$$

решение которого позволяет вычислить МВР полимера. Здесь использованы следующие обозначения:

$$\mu_x(\tau) = \frac{\partial g}{\partial x} \Big|_{x=y=s=1}; \quad \mu_y(\tau) = \frac{\partial g}{\partial y} \Big|_{x=y=s=1} \quad (3)$$

$$\tau = \int_0^t \frac{kM}{V} dt \quad \sigma(\tau) = \frac{Q(\tau) V(\tau)}{kM^2}, \quad (4)$$

где $Q(\tau)$ — скорость подпитки мономером, V — объем реакционной зоны, k — константа скорости конденсации групп А и В, а в качестве масштаба M выбрана концентрация функциональных групп В в начале второй стадии. Входящие в уравнение (2) функции $\mu_x(\tau)$ и $\mu_y(\tau)$, являющиеся отнесеными к M количествами функциональных групп А и В, определяются из си-

* Такой способ введения был впервые предложен в работе [7].

стемы уравнений

$$d\mu_x/d\tau = 2\sigma - \mu_x\mu_y, \quad d\mu_y/d\tau = -\mu_x\mu_y; \quad \mu_x(0) = 0, \quad \mu_y(0) = 1, \quad (5)$$

решениями которой будут

$$\mu_y = e^\rho (1 + I_1)^{-1}; \quad \mu_x = \mu_y - d\rho/d\tau, \text{ где } I_1 = \int_0^\tau e^\rho d\tau'; \quad \rho = \int_0^\tau \left[1 - 2 \int_0^{\tau'} \sigma d\tau'' \right] d\tau' \quad (6)$$

Из всех реакционных центров типа А мы будем выделять принадлежащие мономерам первые группы от остальных вторых групп. Для соответствующих количеств этих групп можно записать уравнения

$$d\mu_{x_1}/d\tau = 2\sigma - 2\mu_{x_1}\mu_y; \quad d\mu_{x_2}/d\tau = \mu_y(\mu_{x_1} - \mu_{x_2}); \quad \mu_{x_1}(0) = \mu_{x_2}(0) = 0, \quad (7)$$

имеющие следующие решения:

$$\mu_{x_1} = -d\rho/d\tau + (1 + I_1)^{-2} [2(1 + I_1)e^\rho - 1 - I_2], \text{ где } I_2 = \int_0^\tau 2e^{2\rho} d\tau' \quad (8)$$

$$\mu_{x_2} = (1 + I_1)^{-2} [1 - (1 + I_1)e^\rho + I_2] \quad (9)$$

Общее решение уравнения (2), найденное так же, как и в работе [8] методом характеристик [9], можно представить в следующем виде:

$$g = h(\eta, s) - \frac{s}{2} (1 - \mu_y - \mu_{x_1}) (\partial h / \partial \eta)^2 + \frac{\mu_{x_1}}{2} sx^2, \quad (10)$$

где характеристика $\eta(x, y, s, \tau)$ определяется из решения алгебраического уравнения

$$\eta - (1 - \mu_y - \mu_{x_1}) s \frac{\partial h}{\partial \eta} = \mu_{x_1} sx + \mu_y y \quad (11)$$

Последнее слагаемое в формуле (10) соответствует подпитываемому мономеру. В силу того, что мы интересуемся МВР полимера, производящая функция g в дальнейшем будет везде приводиться без этого слагаемого.

В качестве примера применим общие соотношения (10) и (11) к расчету процесса линейной поликонденсации. В этом случае, используя результаты работы [8], легко получить выражение для определяющей функции h

$$h(\eta, s) = \varphi(s) \frac{\eta^2}{2} = \left[\frac{s(1-q)}{1-qs^2} \right] \frac{\eta^2}{2}, \quad (12)$$

где q — отношение мольных долей исходных мономеров в начале первой стадии. Подставляя выражение (12) в формулы (10) и (11), находим производящую функцию для второй стадии

$$g(\tau) = \frac{\varphi(s)(\mu_{x_1}sx + \mu_y)^2}{2\{1-s\varphi(s)(1-\mu_y-\mu_{x_1})\}} = \frac{s(1-q)(\mu_{x_1}sx + \mu_y)^2}{2\{1-[1-(1-q)(\mu_y+\mu_{x_1})]s^2\}}, \quad (13)$$

к моменту завершения которой ($\tau \rightarrow \infty$) получим

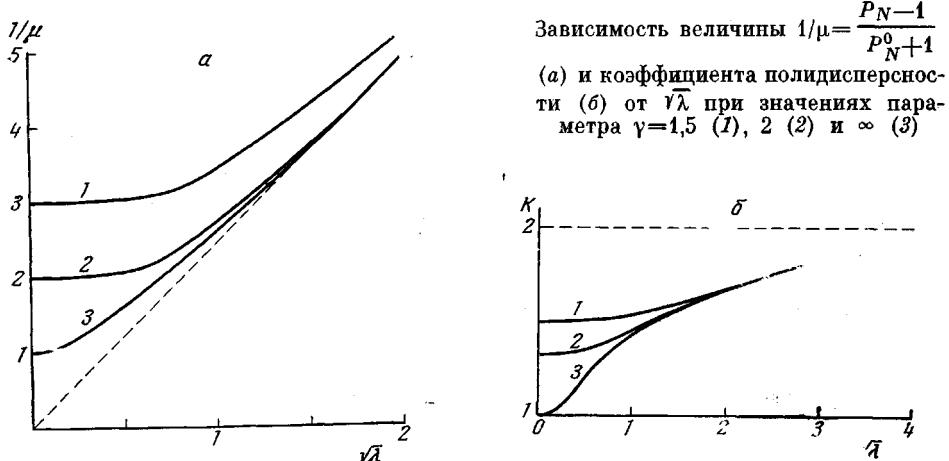
$$\mu_{x_1}(\infty) = \mu, \quad \mu_y(\infty) = 0, \quad g(\infty) = \frac{\mu x^2}{2} \frac{\theta s^3}{1 - (1 - \theta)s^2}, \quad \text{где } \theta = (1 - q)\mu \quad (14)$$

Исходя из производящей функции (14), легко получить МВР $N(n)$, среднечисленную и средневесовую степени поликонденсации P_N и P_w , а также коэффициент полидисперсности K конечных продуктов

$$N(n) = \frac{1}{2} M \mu \theta (1 - \theta)^{(n-3)/2}, \quad \text{где } n = 3, 5, 7, \dots \quad (15)$$

$$P_N = (2 + \theta)/\theta = 1 + (P_N^0 + 1)/\mu, \quad K = P_w/P_N = (8 + \theta^2)/(2 + \theta)^2, \quad (16)$$

где $P_N^0 = (1+q)/(1-q)$ — среднечисленная степень поликонденсации промежуточных продуктов, имеющихся к началу второй стадии. Распределение (15) характеризуется безразмерным параметром θ , для определения которого, согласно соотношению (14) и (9), необходимо вычислить значения интегралов $I_1(\infty)$ и $I_2(\infty)$. Величина последних определяется функцией $\sigma(\tau)$, т. е. способом введения подпитки во время второй стадии.



Рассмотрим далее случай, когда к имеющимся в начале этой стадии $M/2$ молекулам промежуточных продуктов добавляется $M'/2$ молекул мономера с постоянной скоростью Q в течение времени $t^* = M'/2Q$. Для этого случая

$$\sigma(\tau) = \begin{cases} \sigma_0 e^{\omega\tau}, & \text{при } \tau < \tau^* = \frac{1}{\omega} \ln(1 + \delta) \\ 0, & \text{при } \tau > \tau^* \end{cases}, \quad (17)$$

где

$$\sigma_0 = \frac{QV_0}{kM^2} = \frac{\gamma V_0}{2kMt^*}, \quad \omega = \frac{2\sigma_0\delta}{\gamma} = \frac{\delta V_0}{kMt^*}, \quad \gamma = M'/M, \quad \delta = \Delta V/V_0$$

При $\delta \ll 1$, когда увеличением реакционного объема V_0 на ΔV за счет подпитки можно пренебречь, формула (17) упрощается

$$\sigma(\tau) = \begin{cases} \sigma_0, & \text{при } \tau < \tau^* = \gamma/2\sigma_0 \\ 0, & \text{при } \tau > \tau^* \end{cases} \quad (18)$$

и вычисление интегралов $I_1(\infty)$, $I_2(\infty)$ приводит к следующему выражению для величины μ :

$$\mu = \frac{1 + \sqrt{2\pi\lambda}e^{2\lambda} \{ \Phi[\sqrt{2\lambda}] + \Phi[\sqrt{2\lambda}(\gamma - 1)] \} + (\gamma - 1)^{-1} \exp[2\lambda\gamma(2 - \gamma)]}{\{1 + \sqrt{\pi\lambda}e^\lambda [\Phi(\sqrt{\lambda}) + \Phi(\sqrt{\lambda}(\gamma - 1))]\} + (\gamma - 1)^{-1} \exp[\lambda\gamma(2 - \gamma)]} \quad (19)$$

где

$$\Phi(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\tau^2} d\tau; \quad \lambda = \frac{1}{4\sigma_0} = \frac{kM^2}{4QV_0}$$

Функция $\Phi(z)$ протабулирована [10] и поэтому не представляет труда построить графики зависимости μ от параметра λ , характеризующего отношение скоростей реакции и подачи мономера. Из рис. 1, а видно, что при достаточно медленной подпитке ($\lambda \gg 1$) подача в зону реакции даже очень большого избытка мономера ($\gamma \gg 1$) все равно приводит к получению высокой концентрации мономера в зоне реакции.

комолекулярных продуктов. В этом случае больших λ формула (19) для μ значительно упрощается и переходит при $\lambda \gg 1$ и $(\gamma - 1)^2 \lambda \gg 1$ в

$$\mu = \frac{1}{V^{2\pi\lambda}} = \sqrt{\frac{2QV_0}{\pi kM^2}} = \sqrt{\frac{\gamma V_0}{\pi kMt}} \ll 1 \quad (20)$$

Подставляя выражение (19) для μ в формулу (16), легко заметить, что P_N оказывается обратно пропорциональна корню квадратному из скорости подпитки, если только последняя достаточно мала. Страна график экспериментальной зависимости P_N от $Q^{-1/2}$, по наклону получающейся прямой линии можно легко определить константу скорости конденсации k . Что касается коэффициента полидисперсности K , то его зависимость от скорости подпитки представлена на рис. 1, б.

Институт электрохимии
АН СССР

Поступила в редакцию
21 VIII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, Ю. В. Миронов, Высокомолек. соед., 3, 66, 1961.
2. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, «Химия», 1966.
3. Н. И. Широкова, Е. В. Русакова, А. Б. Алишоева, Р. М. Гитина, И. И. Левкоев, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., 3, 642, 1961.
4. П. Морган, Химия и технол. полимеров, 2, 86, 1964.
5. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Химич. волокна, 1965, № 4, 22.
6. Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., А13, 1425, 1971.
7. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, А. И. Лебедев, Авт. свид. 184441, 1964.
8. Л. М. Письмен, С. И. Кучадов, Высокомолек. соед., А13, 791, 1971.
9. Э. Камке, Справочник по дифференциальным уравнениям в частных производных первого порядка, «Наука», 1966.
10. Е. Янке, Ф. Эмде, Ф. Лёш, Специальные функции, «Наука», 1968, стр. 73.

УДК 541.64:536.4

ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*А. Е. Кулкова, Ф. А. Экстрин, Г. И. Шилов,
Э. Г. Померанцева, В. И. Котенков*

Ранее [1] была исследована термодеструкция ПММА в присутствии хлористого водорода, являющегося основным продуктом термического разложения ПВХ. Поскольку при переработке смесей на полимеры оказывают влияние не только продукты их деструкции, но имеет место и взаимное влияние самих полимеров [2], представляло интерес изучить, какие химические процессы протекают при термодеструкции ПММА в присутствии ПВХ и исследовать влияние ПВХ на термостабильность ПММА.

Экспериментальная часть

В работе использовали суспензионный ПММА марки ЛСОМ ($[\eta] = 0,38$) и суспензионный ПВХ марки С-65. Объектами исследования служили смеси ПВХ и ПММА, приготовленные механическим смешением в ступке, и пленки, полученные вальцеванием при 160° в течение 15 мин. в присутствии 2 вес. ч. стеаратов бария – кадмия, взятых в соотношении 1 : 9 вес. ч. Термодеструкцию смесей полимеров, разделение полимеров после их совместной деструкции, а также анализ полимеров проводили, как описано в [1, 3].