

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Р. Рафиков, В. В. Родз, И. В. Журавлева, Е. М. Бондаренко, П. Н. Грибкова, Высокомолек. соед., A11, 2043, 1969.
2. С. Р. Рафиков, И. А. Архипова, Л. Б. Соколова, Н. И. Букетова, Т. И. Загумянова, А. К. Жармагамбетов, Высокомолек. соед., A13, 2324, 1971.
3. С. Р. Рафиков, И. А. Архипова, Н. И. Букетова, Высокомолек. соед., A12, 234, 1970.
4. R. A. Dine-Hart, W. W. Wright, Makromolek. Chem., 153, 237, 1972.
5. G. M. Bower, L. W. Frost, J. Appl. Polymer Sci., 16, 345, 1972.
6. H. Hopff, B. K. Manukian, Helv. chim. acta, 43, 941, 1960.
7. H. Hopff, P. Doswald, B. K. Manukian, Helv. chim. acta, 44, 1231, 1961.
8. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полнимиды – новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.

УДК 541.64:539.109

КОМПОЗИЦИОННАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Л. Б. Кренцель, А. Д. Литманович

Ранее в работе [1] нами были определены кинетическим методом с помощью полимерных моделей индивидуальные константы скорости хлорирования полиэтилена (ПЭ) k_0 , k_1 и k_2 (константы скорости превращения функциональных групп, имеющих 0, 1, и 2 прореагировавших соседа), соотношение которых оказалось равным 1,0 : 0,35 : 0,08.

При известном соотношении этих констант можно описать кинетику полимераналогичного превращения с эффектом соседа, а также распре-

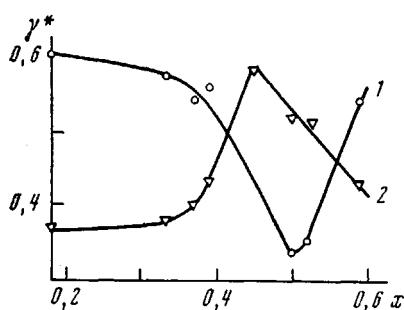


Рис. 1

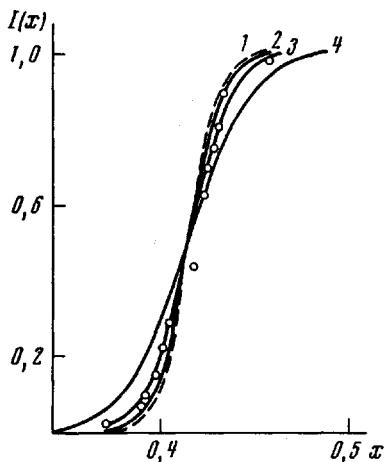


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость порога осаждения γ^* от состава хлорированного ПЭ x для систем растворитель – осадитель: 1 – хлорбензол – циклогексан; 2 – циклогексанон – метanol

Рис. 2. Интегральное композиционное распределение хлорированного ПЭ. Точки – экспериментальные данные перекрестного фракционирования; кривые – теоретический расчет при соотношениях $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 0,1 : 0,08$ (1); $1 : 0,35 : 0,08$ (2); $1 : 1 : 1$ (3) и $1 : 5 : 5$ (4)

деление звеньев в цепи и композиционную неоднородность продуктов реакции [2]. Поэтому сопоставление кинетических данных с результатами экспериментального изучения распределения звеньев или компози-

ционной неоднородности позволяет интерпретировать механизм полимераналогичной реакции. С целью такого сопоставления в настоящей работе была изучена композиционная неоднородность хлорированного ПЭ.

Для характеристики композиционной неоднородности использовали метод перекрестного фракционирования (эффективность этого метода обоснована в работе [3]). Предварительно была изучена зависимость порога осаждения γ^* (γ^* – объемная доля осадителя в растворе в момент первого неистребимого помутнения, наблюдаемого при титровании осадителем раствора полимера) от состава хлорированного ПЭ x (мольная доля групп CHCl в образце) *.

В соответствии с требованием методики выбора систем растворитель – осадитель для фракционирования сополимеров [4] при исследовании зависимости γ^*-x использовали образцы хлорированного ПЭ разного состава, но одинаковой степени полимеризации (в [5] показано, что в условиях хлорирования не происходит изменения длины цепи полимера). Таким образом, полученные кривые γ^*-x отражают зависимость растворимости хлорированного ПЭ в испытанных системах растворитель – осадитель именно от состава образца.

Испытывали следующие системы растворитель – осадитель: циклогексанон – циклогексан, хлорбензол – циклогексан, хлорбензол – n -гексан, циклогексанон – метanol, хлорбензол – метанол. Для фракционирования были отобраны системы хлорбензол – циклогексан и циклогексанон – метанол.

Из рис. 1 видно, что в области $x=0,35-0,46$ γ^* достаточно резко падает с увеличением x в первой системе и растет во второй. Следовательно, выбранная комбинация систем растворитель – осадитель пригодна для перекрестного фракционирования хлорированного ПЭ, имеющего средний состав $x \approx 0,415$.

Образец такого состава получали хлорированием ПЭ в хлорбензоле при 50° , т. е. в тех же условиях, в каких проводили кинетические опыты [1]. Фракционировали хлорированный ПЭ при 40° по обычной методике [6]. Полимер разделяли сначала на четыре фракции в системе циклогексанон – метанол, затем каждую такую промежуточную фракцию разделяли на четыре конечных фракции в системе хлорбензол – циклогексан. Все выделенные фракции переосаждали из раствора хлорбензола в метанол и сушили в вакууме при 50° . Содержание хлора в образцах определяли методом Шенигера (точность определения $\pm 0,4\%$).

Построенное по данным фракционирования интегральное композиционное распределение исходного образца представлено на рис. 2 (точки).

Расчет теоретических кривых композиционного распределения исследуемого образца хлорированного ПЭ при различных соотношениях констант $k_0 : k_1 : k_2$ проводили методом модифицированного одномарковского приближения [2, 7]. В этом случае принимается, что композиционная неоднородность описывается функцией нормального распределения, и дисперсия рассчитывается по формуле

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{D_n}{n} = \frac{(1 - P_{aa})P_{ba}(1 - P_{ba} + P_{aa})}{(1 - P_{aa} + P_{ba})^3},$$

где P_{aa} и P_{ba} – условные вероятности найти звено A справа от A и справа от B соответственно. Величины P_{aa} и P_{ba} вычисляли по кинетическим уравнениям [8], учитывающим эффект соседних звеньев (k_0 , k_1 и k_2 – параметры этих уравнений). Построенные (с учетом ошибки аналитических определений состава фракций) интегральные функции композиционного распределения для разных соотношений $k_0 : k_1 : k_2$ приведены на рис. 2. Видно, что кривая 4, рассчитанная для случая слабого ускорения, заметно расходится с экспериментальными данными, остальные кривые мало отличаются друг от друга и в пределах ошибок опыта согласуются с экспериментом. Из этого следует, что по данным о композиционной неоднородности продукта реакции трудно оценить соотноше-

* В этой части работы принимала участие Л. Г. Кудрявцева.

ние констант $k_0 : k_1 : k_2$ с достаточной точностью (более чувствительным является кинетический метод определения индивидуальных констант)*.

Тем не менее согласие теоретической функции композиционного распределения, рассчитанной по кинетическим данным работы [1] (кривая 2 на рис. 2), дает основание для вывода о том, что общепринятая модель полимераналогичного превращения с эффектом соседа [2] действительно позволяет описать закономерности хлорирования ПЭ в изученных ранее [1] условиях.

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева
АН СССР

Поступила в редакцию
21 1973

ЛИТЕРАТУРА

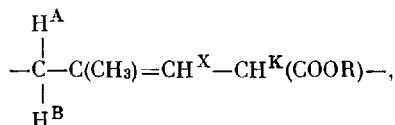
1. Л. Б. Кренцель, А. Д. Литманович, И. В. Пастухова, В. А. Агасандян, Высокомолек. соед., A13, 2489, 1971.
2. Н. А. Платз, А. Д. Литманович, Высокомолек. соед., A14, 2503, 1972.
3. Л. Г. Кудрявцева, А. Д. Литманович, Высокомолек. соед., A9, 18, 1967.
4. А. Д. Литманович, А. Л. Изюмников, Сб. Новое в методах исследования полимеров, «Мир», 1968, стр. 200.
5. Л. Б. Кренцель, Диссертация, 1972.
6. П. У. Аллен, Методы исследования полимеров, Изд-во иностр. лит., 1961.
7. О. В. Ноа, Диссертация, 1972.
8. D. A. McQuarrie, Y. P. McTague, H. Reiss, Biopolymers, 3, 657, 1965.

УДК 541.64:532.77

СТРУКТУРА И ДОМИНИРУЮЩАЯ КОНФОРМАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЭФИРОВ ИЗОПРЕНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ В РАСТВОРАХ

С. Р. Рахимова, И. А. Арбузова, В. Н. Ефремова,
А. И. Колыцов, Т. П. Сушки

Спектры ПМР полимеров изопренкарбоновой кислоты и ее эфиров в различных растворителях (четыреххлористый углерод, хлороформ, метанол, фенол, пиридин, о-дихлорбензол) показывают, что полимеры состоят целиком из звеньев типа 1,4, которые, судя по данным ИК-спектров [1], имеют транс-структуры



где $\text{R}=\text{H}$; CH_3 ; C_2H_5 ; $n\text{-C}_3\text{H}_7$, (полимеры I—IV соответственно). ПМР и ИК-спектры растворов радикальных и анионных полимеров заметно не отличаются.

На рисунке приведены спектры полимеров I и III. Мультиплет из восьми линий, принадлежащий метиленовым протонам, проанализирован как АВ-часть спектра спиновой системы АВК. Разница химических сдвигов метиленовых протонов для полимера III равна 0,33 м.д. Определены константы спин-спинового взаимодействия (КССВ), равные $-14,2$ ($\text{H}^{\text{A}}-\text{H}^{\text{B}}$); $7,8-8,0$ ($\text{H}^{\text{A}}-\text{H}^{\text{K}}$ и $\text{H}^{\text{B}}-\text{H}^{\text{K}}$); $9,3$ ($\text{H}^{\text{K}}-\text{H}^{\text{X}}$); $-1,2$ г μ ($\text{H}^{\text{X}}-\text{CH}_3$). Эти параметры ПМР слабо зависят от растворителя и близки к параметрам, измеренным для других полимеров изученной серии.

* Этот вывод относится не только к хлорированию ПЭ, а имеет больший характер, поскольку расхождения теоретических кривых 1—3 находятся в пределах точности обычных аналитических методов определения состава сополимеров.