

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.
2. Л. Е. Утевский, А. П. Верховец, Высокомолек. соед., *B15*, 546, 1973.
3. W. W. Mosely, J. Appl. Polymer. Sci., *3*, 266, 1960.
4. Л. Е. Утевский, Высокомолек. соед., *A16*, 2339, 1974.
5. Л. Е. Утевский, А. П. Верховец, Высокомолек. соед., *B19*, 194, 1977.
6. Ю. В. Киссин, М. Л. Фридман, Механика полимеров, 1977, 143.
7. Ф. Маккленток, А. Аргон, Деформация и разрушение материалов, «Мир», стр. 79, 1970.
8. С. Г. Ляжницкий, Анизотропные пластиинки, ОГИЗ, 1947.
9. К. Е. Perepelkin, Faserforsch. und Textiltechn., *22*, 171, 1971.
10. Б. Д. Рысюк, М. П. Носов, С. Г. Осинин, Физика твердого тела, *17*, 465, 1975.
11. Б. Д. Рысюк, Кандидатская диссертация, ЛИТЛП им. С. М. Кирова, 1976.
12. П. И. Новак, В. И. Веттегренъ, Высокомолек. соед., *6*, 706, 1964.
13. И. Сакурада, Г. Ито, К. Накамае, Химия и технол. полимеров, *2*, 19, 1964.
14. Джейл, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1968.
15. С. В. Шулепов, Физика углеррафитовых материалов, «Металлургия», 1972.

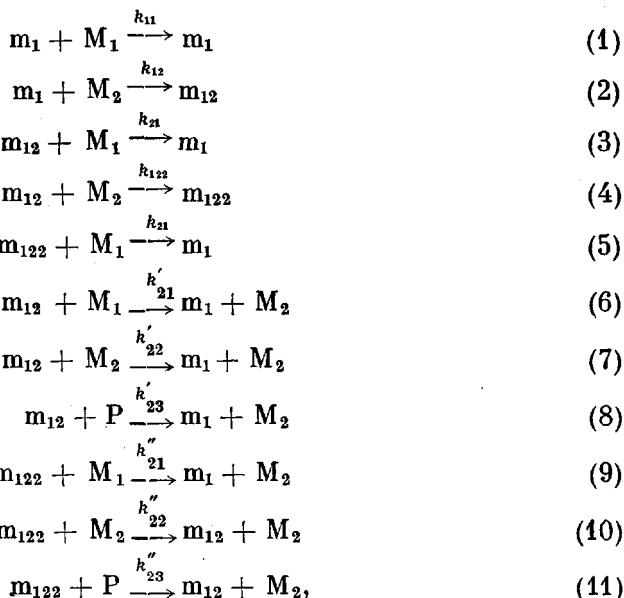
УДК 541.64:542.952

ВЛИЯНИЕ РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ НА ЗАВИСИМОСТЬ СОСТАВА СОПОЛИМЕРА ОТ СОСТАВА ИСХОДНОЙ СМЕСИ В СЛУЧАЕ НЕКОТОРЫХ МЕХАНИЗМОВ РЕАКЦИИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Дургарян А. А., Терлемезян Ж. Н.

Исследование сополимеризации *m*-нитробензальдегида с α -метил- и α , *n*-диметилстиролами показало, что *m*-нитробензальдегид может присоединяться к собственному иону, если его концевой единице предшествует стирольная единица. В связи с этим интересно было рассмотреть влияние реакции нуклеофильного замещения концевых альдегидных единиц на состав сополимера в данном случае.

Схема 1



где m_1 — активный центр с концевой единицей мономера M_1 , а m_{12} — активный центр с концевой единицей мономера M_2 , которой предшествует еди-

низа мономера M_1 . В реакциях (7), (8), (10) и (11) при образовании нового активного центра m_1 и m_{12} (правая часть реакций) после концевых единиц мономера M_1 и M_2 присоединяются молекулы растворителя P или мономер M_2 за счет заместителя, которые не указаны, так как принимается, что относительные реакционноспособности мономеров к активным центрам с присоединением и без присоединения молекул растворителя или мономера M_2 за счет заместителя почти равны [1, 2].

Принимая, что расход мономера на реакции роста цепи намного превышает их расход на другие реакции, можем написать

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[m_1][M_1] + k_{21}[M_1]([m_{12}] + [m_{122}]) +}{k_{122}[m_{12}][M_2] + k_{12}[m_1][M_2] -} \\ + k_{21}'[M_1][m_{12}] + k_{21}''[M_1][m_{122}] \\ - (k_{21}'[M_1] + k_{22}'[M_2] + k_{23}'[P])[m_{12}] - (k_{21}''[M_1] + k_{22}''[M_2] + k_{23}''[P])[m_{122}] \quad (I)$$

Если имеет место квазистационарное состояние приведенных в схеме 1 активных центров, тогда

$$k_{122}[m_{12}][M_2] = (k_{21}'[M_1] + k_{21}''[M_1] + k_{22}''[M_2] + k_{23}''[P])[m_{122}] \quad (II)$$

$$k_{21}[M_1]([m_{12}] + [m_{122}]) + k_{21}'[M_1][m_{12}] + k_{21}''[M_1][m_{122}] + \\ + (k_{22}'[M_2] + k_{23}'[P])[m_{12}] = k_{12}[m_1][M_2] \quad (III)$$

Решение этих уравнений дает

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1[AB + r_2'S(1+C_{21}')] + (C_{21}+1)B + r_2'(1+C_{21}')}{r_2'(C_{21}'+2)+B}, \quad (IV)$$

где

$$A = C_{21}S + S + C_{22} + C_{23}S_1 \quad (V)$$

$$B = S + C_{21}'S + C_{22}' + C_{23}'S_1 \quad (VI)$$

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}, \quad r_2' = \frac{k_{122}}{k_{21}}, \quad C_{21} = \frac{k_{21}'}{k_{21}}, \quad C_{22} = \frac{k_{22}'}{k_{21}}, \quad C_{23} = \frac{k_{23}'}{k_{21}},$$

$$C_{21}' = \frac{k_{21}''}{k_{21}}, \quad C_{22}' = \frac{k_{22}''}{k_{21}}, \quad C_{23}' = \frac{k_{23}''}{k_{21}}, \quad S = \frac{[M_1]}{[M_2]}, \quad S_1 = \frac{[P]}{[M_2]}$$

Если $C_{21}=C_{21}'$, $C_{22}=C_{22}'$ и $C_{23}=C_{23}'$, тогда

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1[A^2 + r_2'S(1+C_{21})] + (C_{21}+1)(r_2'+A)}{r_2'(C_{21}+2)+A} \quad (VII)$$

Нас интересовало влияние реакции замещения на максимальное содержание мономера M_2 в сополимере. Если $S \rightarrow 0$, тогда из уравнения (V) и (VII) получаем

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{(1+C_{21})(r_2'+C_{22}+C_{23}S_1) + r_1(C_{22}+C_{23}S_1)^2}{(2+C_{21})r_2'+C_{22}+C_{23}S_1} \quad (VIII)$$

Если реакции замещения не протекают, тогда $C_{21}=C_{22}=C_{23}=0$, а $d[M_1]/d[M_2]=1/2$, т. е. мольная доля мономера M_2 будет 0,67. Если $C_{21}=C_{22}=C_{23}=S_1=r_1=r_2'=1$, тогда $d[M_1]/d[M_2]=2$ и максимальное содержание мономера M_2 в сополимере будет 0,33, а при $S_1=2-M_2=0,26$.

Приведенные данные показывают, что, действительно, в случае реакции замещения имеет место очень сильное снижение максимального количества мономера M_2 в сополимере при данном механизме реакции.

Рассмотрены также частные случаи уравнения (IV). Когда $C_{21}'=C_{22}'=C_{23}'=0$, т. е. реакции (9) – (11) схемы 1 не протекают, тогда

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{(r_1 S + 1)(S + r_2' + C_{21} S) + r_1 S (C_{22} + C_{23} S_1)}{2r_2' + S}$$

Если $S \rightarrow 0$, то $d[M_1]/d[M_2] = 1/2$, т. е. реакции замещений (6) – (8) не влияют на максимальное содержание мономера M_2 в сополимере. Однако расчеты показывают, что при протекании этих реакций сильно уменьшается количество мономера M_2 в сополимере когда $S \neq 0$. Например, если

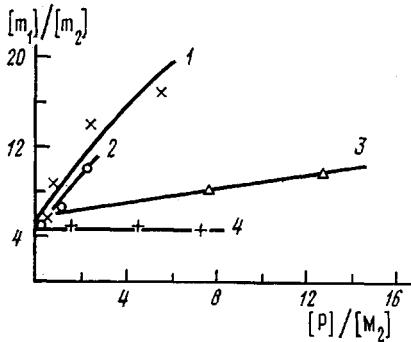


Рис. 1

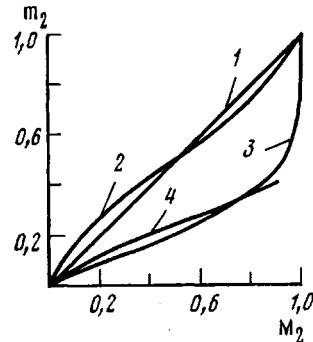


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость отношения $[m_1]/[m_2]$ в сополимере от отношения $[P]/[M_2]$ в реакционной смеси при сополимеризации *m*-нитробензальдегида M_2 со стиролом в нитробензоле (1–3) и хлорбензоле (4) под действием ЭФБ при постоянном соотношении мономеров в их смеси $S=3,8$ (1); 1,4 (2); 4,0 (3) и 1,5 (4)

Рис. 2. Зависимость состава сополимера от состава смеси мономеров, рассчитанная по уравнениям (XIII) и (XIV):

1 — $r_1=r_2=1$; $C_{21}=C_{22}=C_{23}=0$; 2 — $r_1=r_2=0,5$; $C_{21}=C_{22}=C_{23}=0$; 3 — $r_1=r_2=1$; $C_{21}=C_{22}=C_{23}=S_1=1$; 4 — $r_1=r_2=0,5$; $C_{21}=C_{22}=C_{23}=S_1=1$;
 m_2 и M_2 — мольная доля мономера M_2
соответственно

мольная доля мономера M_1 в смеси равна 0,90, а $r_1=r_2'=S_1=1$ и $C_{21}=C_{22}=C_{23}=10$, тогда мольная доля m_2 мономера M_2 в сополимере равна 0,33. Если реакции замещения не протекают, то $m_2=0,64$. Таким образом, при исследовании исходных составов, содержащих не более 90 мол. % мономера M_2 , будет наблюдаться сильное влияние этих реакций замещения на состав сополимера.

В том случае, когда в уравнении (IV) $C_{21}=C_{22}=C_{23}=0$, т. е. реакции (6) – (8) схемы 1 не протекают

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[(1+C_{21}') (r_2' + S) + (C_{22}' + C_{23}' S_1)] (r_1 S + 1)}{(r_2' + S) (C_{21} + 1) + r_2' + C_{22}' + C_{23}' S_1}$$

Когда $S \rightarrow 0$ и $r_1=r_2'=C_{22}'=C_{23}'=C_{21}'=S_1=1$, тогда $m_2=0,55$, т. е. в этом случае реакция замещения уменьшает максимальное содержание мономера M_2 в сополимере, однако, как и следовало ожидать, не ниже чем до 50 мол. %.

Уравнение (VII) соответствует литературным данным по сополимеризации стирола с *m*-нитробензальдегидом в масле и в присутствии растворителей хлорбензола и нитробензола [4]. С помощью этого уравнения методом подбора кривых определены константы сополимеризации стирола с *m*-нитробензальдегидом в масле ($[P]=0$): $r_1=0,7$; $r_2'=0,2$ и $C_{21}=3,3$. Принимается, что $C_{22}=0$, т. е. стирол аналогично хлорбензолу в основном не участвует в реакции замещения (рис. 1).

Считая, что влияние нитрогруппы нитробензола в качестве замещающего агента равно влиянию нитрогруппы *m*-нитробензальдегида, т. е.

$C_{22}=C_{23}$ [3], по уравнению (VII) определена зависимость состава сополимера от $[P]/[M_2]$ (сплошные кривые) и сопоставлена с экспериментальными данными (рис. 1).

Учитывая, что вследствие реакций замещения очень сильно уменьшается количество мономера M_2 в сополимере, возникает вопрос, насколько неприсоединение ароматических альдегидов к своим активным центрам может быть обусловлено реакцией замещения. Для ответа на этот вопрос мы рассмотрели четыре обычные реакции роста цепи с одновременным протеканием реакций замещения мономера M_2 .

Схема 2



где $m_2 = m_{12} + m_{22}$, $m_{22} = \sum_{i=2}^{\infty} (m_2)_i$.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[m_1][M_1] + k_{21}[m_2][M_1] + k_{21}[m_2][M_1]}{k_{22}[m_2][M_2] + k_{12}[M_2][m_1] - (k'_{21}[M_1] + k'_{22}[M_2] + k'_{23}[P])[m_2]} \quad (IX)$$

$$k_{12}[m_1][M_2] = (k'_{21}[M_1] + k_{21}[M_1])[m_2] + (k'_{22}[M_2] + k_{23}[P])[m_{12}] \quad (X)$$

$$\begin{aligned} k_{12}[m_1][M_2] &+ (k'_{22}[M_2] + k_{23}[P])[m_{12}] = \\ &= (k_{21}[M_1] + k'_{21}[M_1] + k_{22}[M_2] + k'_{22}[M_2] + k_{23}[P])[m_{12}], \end{aligned} \quad (XI)$$

$$\begin{aligned} k_{22}[m_{12}][M_2] &+ (k'_{22}[M_2] + k_{23}[P])[m_{12}] = \\ &= (k_{21}[M_1] + k'_{21}[M_1] + k_{22}[M_2] + k'_{22}[M_2] + k_{23}[P])[m_{12}] \end{aligned} \quad (XII)$$

Вводя обозначения

$$\alpha = \frac{[(m_2)_2]}{[m_{12}]} = \frac{[(m_2)_3]}{[(m_2)_2]} = \frac{[(m_2)_i]}{[(m_2)_{i-1}]},$$

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}, \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}, \quad C_{21} = \frac{k'_{21}}{k_{21}}, \quad C_{22} = \frac{k'_{22}}{k_{21}},$$

$$C_{23} = \frac{k'_{23}}{k_{21}}, \quad S = \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad \text{и} \quad S_1 = \frac{[P]}{[M_2]}$$

из уравнения (XII) получаем

$$\alpha^2 - \frac{(1+C_{21})S + r_2 + C_{22} + C_{23}S_1}{C_{22} + C_{23}S_1} \alpha + \frac{r_2}{C_{22} + C_{23}S_1} = 0 \quad (XIII)$$

Совместное решение уравнений (IX) – (XI) дает

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{(1+C_{21}) \{(r_1S+1)[S+r_2+C_{21}S-\alpha(C_{22}+C_{23}S_1)]+r_1S(C_{22}+C_{23}S_1)\}}{(S+r_2)[S+r_2+C_{21}S-\alpha(C_{22}+C_{23}S_1)]+(C_{22}+C_{23}S_1)[(C_{22}+C_{23}S_1)\alpha-r_2]}$$

Из уравнений (XIII) и (XIV) следует, что если $S \rightarrow 0$, то $\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 0$,

т. е. наличие реакции замещения не может уменьшить предельное содержание мономера M_2 в сополимере. Из данных рис. 2 следует, что при протекании реакции замещения сильно уменьшается количество мономера M_2 в сополимере, а его максимальное содержание остается прежним. В исследуемом интервале составов исходных смесей ($0,1 < [M_2] < 0,9$) это влияние очень сильно и аналогично влиянию обратимости реакции роста цепи данного мономера, поэтому может быть причиной практического неприсоединения к собственному иону. Для доказательства того, что неприсоединение мономера M_2 к своему активному центру обусловлено реакцией замещения, необходимо исследовать составы исходных смесей с очень большим содержанием M_2 ($[M_2] \geq 0,9$ мол. доли).

Ереванский государственный
университет

Поступила в редакцию
10 X 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Г. С. Саркисян, Высокомолек. соед., А13, 1755, 1971.
2. А. А. Дургарян, Арм. химич. ж., 23, 490, 1970.
3. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Ж. Н. Терлемезян, Арм. химич. ж., 31, 381, 1978.

УДК 541.64:536.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВУЛКАНИЗАЦИИ ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕН-ГЕКСЕНОВОГО СОПОЛИМЕРА МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Сейдов Н. М., Алигулиев Р. М., Гусейнов Ф. О.,
Ибрагимов Х. Д., Ованесова Г. С., Талыбова Т. Н.

Ранее было показано [1–4], что введение в состав этилен-пропиленового каучука небольшого количества α -олефина (бутен-1, гексен-1) приводит к ускорению процесса вулканизации и улучшению его физико-механических свойств. Указанный факт, в основном, связан с изменением микроструктуры макропропиленов, в результате чего облегчается отрыв подвижного атома водорода, участвующего в реакции вулканизации [4–6].

Для выяснения причины быстрой вулканизуемости этилен-пропилен-гексеновых сополимеров (СЭПГ) исследована кинетика вулканизации эластомеров методом ДТА.

Исследования образцов резиновых смесей СЭПГ методом ДТА проводили на дериватографе «МОМ-ОД-102». Навеска испытуемых образцов составляла 100 мг, чувствительность термогравиметрической шкалы (ТГ) равнялась 100, чувствительность гальванометров ДТА и ТГА – 1/10 и 1/15 соответственно.

Резиновые смеси готовили по общепринятой рецептуре для этилен-пропиленового каучука [7]. Методика получения СЭПГ описана в работе [3]. Скорость подъема температуры 5 град/мин.

Этилен-пропиленовый и этилен-пропилен-гексеновый сополимеры с мольным соотношением мономерных звеньев 52 : 48 : 0 и 50 : 45,3 : 4,7 соответственно полно-