

показывает эндозффект при 309 К, обусловленный плавлением отдельной олигоэфирной фазы, и небольшой экзозффект — уплотнение фазы жестких доменов с последующим плавлением кристаллитов жесткой фазы при 481 и 497 К (кривая 4).

Таким образом, с увеличением ММ олигоэфирной составляющей СПУ при одинаковой концентрации жестких блоков степень фазового разделения повышается. Это приводит к увеличению подвижности олигоэфирных сегментов макромолекулы, что облегчает диффузию молекул воды в глубь полимера.

Влияние гибкости олигоэфирных сегментов на гидролитическую стабильность СПУ подтверждается исследованием гидролиза СПУ, синтезированных на основе смеси полибутиленгликольадипината разной ММ (табл. 2). Найдено, что пленки из этих СПУ рентгеноаморфны при комнатной температуре. При содержании П-515 до 10% (образцы 1—4) температура расстекловывания СПУ одинакова и соответствует появлению подвижности цепей П-526. Гидролитическая стабильность этих СПУ практически не различается. При содержании П-515 в количестве 20% наблюдается снижение температуры расстекловывания, гидролитическая стабильность СПУ также снизилась. Наименьшей гидролитической стабильностью обладает СПУ, синтезированный из гомоэфира П-515. Судя по данным ДСК, этот СПУ имеет наиболее разделенную структуру гибких и жестких сегментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reegan S. L., Frisch K. C. // J. Polymer Sci. C. 1967. V. 5. № 16. P. 2733.
2. Хлысталева Т. К., Тараканов О. Г., Кафенгауз И. М., Заплатин А. А., Непышневский В. М. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 8. С. 635.
3. Курганова М. Н., Хлысталева Т. К., Козлова Т. В., Страхов В. В. // Пласт. массы. 1987. № 11. С. 28.
4. Guillet J., Seytre G., May J.-F., Vallet G. // Polymer J. 1975. V. 7. № 1. P. 26.
5. Skirrow G., Joung K. R. // Polymer. 1974. V. 15. № 12. P. 771.

Научно-производственное объединение
«Полимерсинтез»

Поступила в редакцию
25.09.89

УДК 541(64+127):547.315.2

© 1990 г. А. В. Островская, В. В. Горобец, Н. В. Светлаков,
Л. М. Мусина

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ СОПОЛИМЕРОВ БУТАДИЕНА

Методами ИК-спектроскопии и иодометрического титрования исследовали кинетические закономерности реакции эпоксидирования сополимеров бутадиена и винилиденхлорида с различным содержанием хлора. Определены суммарный порядок реакции и порядок реакции по каждому из реагирующих компонентов. С увеличением содержания хлора в сополимере скорость реакции падает. Определены энтальпия, энтропия и энергия активации реакции.

Цель данной работы — изучение реакций эпоксидирования сополимеров бутадиена и винилиденхлорида с различным содержанием хлора в молекуле.

Изучали сополимеры с содержанием хлора 9,67 (ГВХБ-8), 15 (ГВХБ-13) и 22,7% (ГВХБ-20).

Сополимеры получены методом эмульсионной радикальной сополимеризации в присутствии инициатора — гидропероксида изопропилбензола, регулятора ММ — додецилмеркаптана и эмульгатора — аммонийных солей

Свойства изучаемых сополимеров

Сополимер	Содержание хлора, %	Содержание бутадиена, %	Бромное число, г Br ₂ /100 г	Кислотное число, мг КОН/г	[η]
ГВХБ-8	9,7	92,3	224	4,5	0,140
ГВХБ-13	15,0	87,5	140	2,5	0,097
ГВХБ-20	22,7	80,0	99	4,3	0,082

синтетических жирных кислот. Коагуляцию сополимеров из латекса осуществляли добавлением ацетона (табл. 1).

По данным ИК-спектроскопии, в исходных сополимерах содержание двойных 1,4-*транс*-связей в 3—4 раза больше, чем 1,2-звеньев. Двойные 1,4-*цис*-связи количественно не оценивали. Однако известно [1, 2], что содержание двойных 1,4-*цис*-связей в сополимерах, получаемых по радикальному механизму, незначительно.

Эпоксидирование проводили по реакции Прилежаева [3] надуксусной кислотой в момент ее получения из пероксида водорода и уксусного ангидрида; процесс проводили в среде хлороформа.

Пероксид водорода использовали в виде 30%-ного раствора в воде. Уксусный ангидрид служил одновременно и водоотнимающим средством, гомогенизирующим реакцию среду.

Полимер после реакции промывали водой и раствором бикарбоната Na, после чего высаждали изопропиловым спиртом. Эпоксидированный сополимер представляет собой светло-желтую смолообразную массу, растворимую в толуоле, ацетоне, бутилацетате.

Процесс эпоксидирования контролировали по изменению бромного числа и содержанию двойных 1,4-*транс*-связей, а также по конверсии пероксида водорода. Порядок реакции устанавливали по каждому из реагирующих веществ. При определении порядка реакции по сополимеру критерием являлось изменение бромного числа и двойных 1,4-*транс*-связей. Бромное число определяли по методу Винклера [4, с. 48]. Изменение двойных 1,4-*транс*-связей контролировали методом ИК-спектроскопии. Данные ИК-спектроскопии позволили ранее [5] установить, что в процессе эпоксидирования преимущественно расходуются именно двойные 1,4-*транс*-связи. Надуксусную кислоту брали в избытке по отношению к двойной связи сополимера, достаточном для обеспечения квазипостоянной концентрации надкислоты по отношению к концентрации двойных связей. Концентрация надкислоты составляла 2,08—3,11 моль/л. Концентрация сополимера в пересчете на двойную связь составляла 0,26—0,60 моль/л.

На рис. 1 и 2 представлены кинетические кривые и их полулогарифмические анаморфозы реакции эпоксидирования сополимеров с разным содержанием хлора в избытке надуксусной кислоты. Линейность зависимости логарифма текущей концентрации двойных 1,4-*транс*-связей (коэффициент корреляции 0,988—0,996) или бромного числа (коэффициент корреляции 0,994—0,999) от времени свидетельствует о первом порядке реакции по сополимеру. Следовательно, принятый избыток надкислоты обеспечивает условия реакции псевдопервого порядка.

Для расчета константы скорости реакции использовали обычное уравнение первого порядка. Как следует из полученных результатов расчетов, значения констант скорости практически постоянны на протяжении всего времени реакции, что свидетельствует о кинетическом характере реакции.

С увеличением температуры константы скорости реакции эпоксидирования закономерно возрастают. На рис. 3 представлена зависимость $\lg K$ от обратного значения абсолютной температуры. Для всех исследуемых сополимеров, различающихся содержанием хлора, эта зависимость линейная (коэффициент корреляции 0,939—0,999).

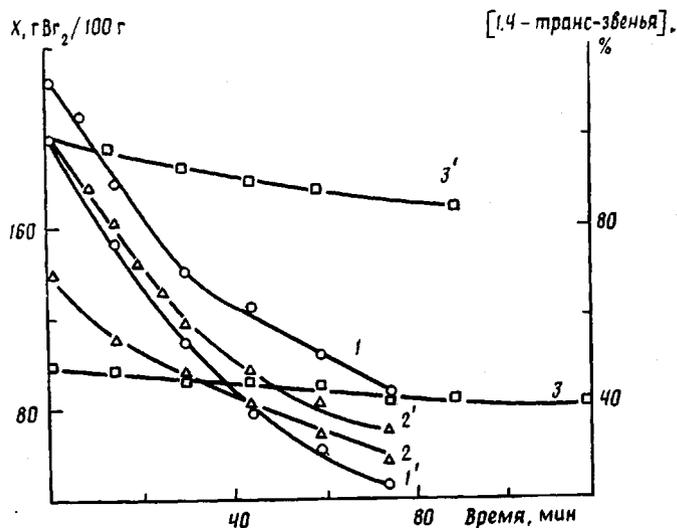


Рис. 1. Изменение бромного числа X (1-3) и относительного содержания двойных 1,4-транс-связей (1'-3') в процессе реакции для сополимеров ГВХБ-8 (1, 1'), ГВХБ-13 (2, 2') и ГВХБ-20 (3, 3') при 40°

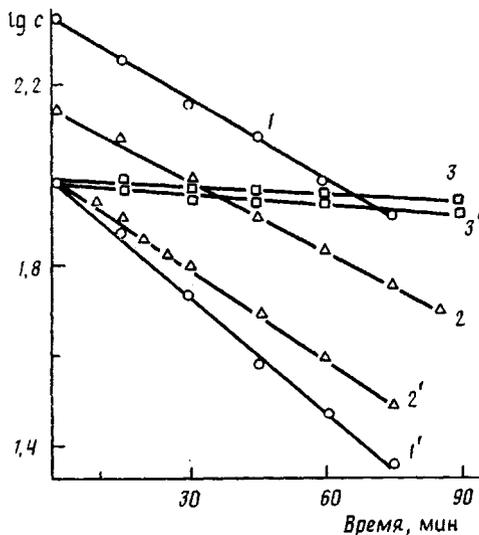
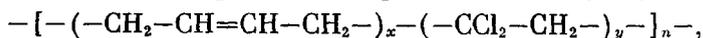


Рис. 2. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых реакции эпексидирования по бромному числу (1-3) и относительному содержанию двойных 1,4-транс-связей (1'-3') для ГВХБ-8 (1, 1'), ГВХБ-13 (2, 2') и ГВХБ-20 (3, 3')

Увеличение содержания хлора в сополимере затрудняет реакцию эпексидирования, о чем свидетельствует как повышение энергии активации, так и снижение констант скорости при переходе от ГВХБ-8 к ГВХБ-20. Таким образом, скорость реакции эпексидирования падает в ряду ГВХБ-8 > ГВХБ-13 > ГВХБ-20 (табл. 2).

В этом же ряду возрастает доля электроотрицательного хлора (индукционная константа S_1 составляет 0,47) [6, с. 192, табл. 43]. Элементарное звено изучаемых сополимеров можно представить следующим образом:



где $x=1$, $y=0,08$, для ГВХБ-8; $x=1$, $y=0,14$ для ГВХБ-13 и $x=1$, $y=0,25$ для ГВХБ-20.

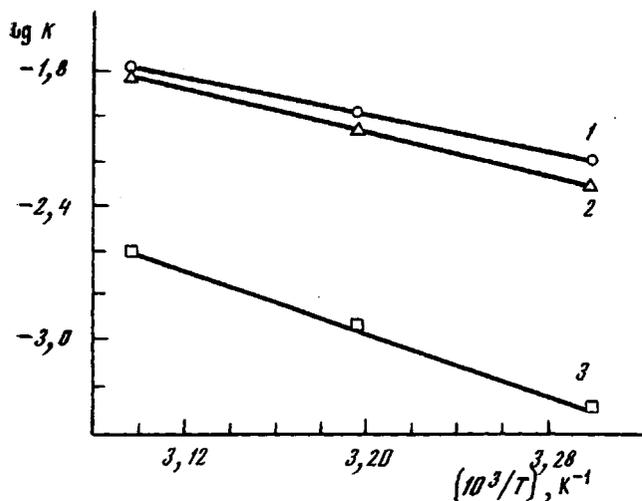


Рис. 3. Зависимость $\lg K$ от обратного значения абсолютной температуры в реакции эпексидирования при ГВХБ-8 (1), ГВХБ-13 (2) и ГВХБ-20 (3)

Эта брутто-структура позволяет сделать вывод о том, что атом хлора находится на расстоянии ≥ 2 атомов углерода от двойной связи. Следовательно, атом хлора способен оказывать влияние на реакционную способность двойной связи [7].

Снижение скорости реакции в изученном ряду сополимеров связано, вероятно, и с возрастанием стерических препятствий с увеличением содержания объемных атомов хлора в молекуле, что делает двойную связь менее доступной для атаки надкислотой. С этим суждением хорошо согласуется увеличение предэкспоненциального множителя A при переходе от ГВХБ-8 к ГВХБ-20. Сравнительно высокие отрицательные значения энтропии активации свидетельствуют об образовании в переходном состоянии более упорядоченного комплекса надуксусной кислоты с двойной связью сополимера III, обладающего меньшим числом степеней свободы, чем исходный II или эпексидированный IV сополимеры

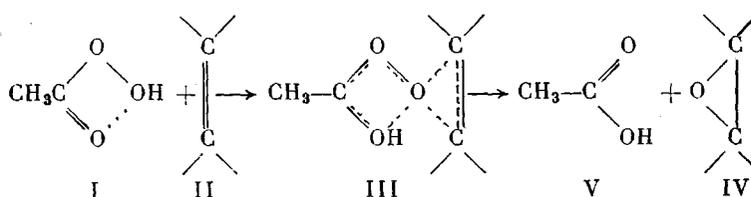


Таблица 2

Термодинамические характеристики реакции

Сополимер	Критерий	E_a , кДж/моль	$A \cdot 10^{-5}$, мин ⁻¹	ΔS^\ddagger , э. ед.	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔG^\ddagger , кДж/моль
ГВХБ-8	Бромное число	37	0,24	-41	35	21
	1,4-транс-связи	38	0,37	-40	35	21
ГВХБ-13	Бромное число	47	7,70	-34	44	21
	1,4-транс-связи	47	8,50	-34	44	21
ГВХБ-20	Бромное число	56	33,5	-31	53	22
	1,4-транс-связи	54	19,0	-32	51	22
	Конверсия H_2O_2	56	39,0	-30	53	22

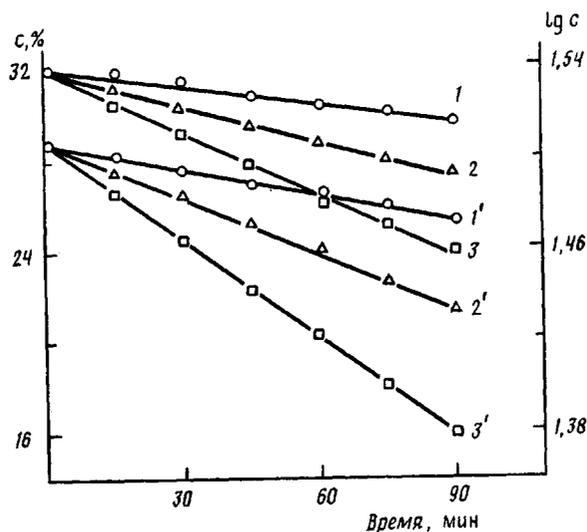


Рис. 4. Кинетические кривые (1–3) и их полулогарифмические анаморфозы (1'–3'), построенные по изменению концентрации надуксусной кислоты для 30 (1, 1'), 40 (2, 2') и 50° (3, 3')

Значения изменения энтальпии активации несколько ниже величины E_a , что характерно для эндотермических реакций.

На примере сополимера ГВХБ-20 был определен порядок реакции по надкислоте. Изменение концентрации надкислоты в процессе реакции выражали через концентрацию пероксида водорода. Начальная концентрация пероксида водорода составляла 0,042 моль/л, концентрация сополимера в пересчете на двойную связь составляла 0,38 моль/л. Концентрацию пероксида водорода определяли иодометрическим титрованием [8, с. 189].

На рис. 4 представлены кинетические кривые и их полулогарифмические анаморфозы. Линейная зависимость логарифма текущей концентрации пероксида водорода от времени (коэффициент корреляции 0,975–0,990) позволяет сделать вывод о первом порядке реакции и по второму реагенту — надкислоте. Значения констант, найденных по изменению содержания двойных связей в сополимере, незначительно отличаются от констант, найденных по изменению концентрации пероксида водорода. Этот факт позволяет сделать вывод о суммарном втором порядке реакции. Найденный общий второй порядок реакции эпоксидирования сополимеров ГВХБ хорошо согласуется с литературными данными по эпоксидированию непредельных полимеров надкислотами [9–11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Могилевич М. М., Туров Б. С., Морозов Ю. Л., Уставщиков И. Д. Жидкие углеводородные каучуки. М., 1983. 200 с.
2. Горбунов В. Н., Рыдванова С. С., Залкинд Г. И. // Пласт. массы. 1964. № 8. С. 7.
3. Полуэктов П. Т., Гонсовская Т. Б., Пономарев Ф. Г., Гусев Ю. К. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 3. С. 606.
4. Лигишиц М. Л. Технический анализ и контроль производства лаков и красок. М., 1980. 216 с.
5. Островская А. В., Горобец В. В., Светлаков Н. В., Халитов Ф. Г., Жаркова С. В., Протопопов М. В. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1988. № 5. С. 6.
6. Жданов Ю. А., Минкин В. Н. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов, 1977. 470 с.
7. Прилежаева Е. Н. Реакция Прилежаева. Электрофильное присоединение. М., 1974. 332 с.
8. Кричфилд Ф. Анализ основных функциональных групп в органических соединениях. М., 1965. 207 с.

9. *Догаджин Б. А., Тугорский И. А., Ходжаева И. Д.* // Коллоид. журн. 1970. № 3. С. 315.
10. *Полуэктов П. Т.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ, 1964. 16 с.
11. *Колбасов В. Ф.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ, 1975. 19 с.

Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию 05.10.89

УДК 541.64:539.2:547.313

© 1990 г. С. С. Иванчев, А. В. Крыжановский, И. И. Гапон, В. Л. Максимов, Л. А. Попова

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ГЕКСЕНОМ-1, ПОЛУЧАЕМЫХ НА ТИТАН-МАГНИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

На основе полученных методом ЯМР ^{13}C данных о микроструктуре сополимеров этилена с гексен-1 и результатов кинетических исследований рассчитаны константы элементарных стадий процесса сополимеризации названных выше мономеров на нанесенном титан-магниевом катализаторе в суспензионном режиме. Константы скоростей присоединения молекулы гексена-1 к последнему гексеновому и этиленовому звеньям и молекулы этилена к последнему гексеновому звену возрастают с повышением концентрации гексена-1 в реакционной среде, а скорость присоединения молекул этилена к последнему этиленовому звену вначале возрастает, а затем плавно уменьшается. Это объяснено специфической сольватацией центров роста молекулами α -олефина, предшествующей стадии координации мономера на атоме титана. При этом центры роста с последним этиленовым и гексеновым звеньями сольватируются соответственно одной и двумя-тремя молекулами гексена-1.

Проведенные ранее исследования [1–3] показали, что закрепление соединений переходного металла на поверхности носителя приводит к снижению содержания сомономера в получаемом сополимере, что связывалось с повышением стерических трудностей при координации молекулы α -олефина на гетерогенном центре роста. Там же отмечалось, что одновременно с уменьшением содержания α -олефиновых звеньев закрепление соединений переходного металла на поверхности носителя приводит к повышению микроблочности сополимера. Этот результат не согласуется с предположением о стерическом контроле сополимеризации [4, 5], так как при соединении к объемному концевому звену меньшей по размеру молекулы этилена должно быть предпочтительнее.

С целью уяснения этого противоречия целесообразно сопоставить кинетику сополимеризации с результатами анализа микроструктуры сополимеров этилена с гексен-1, полученных на нанесенном титан-магниевом катализаторе при различной концентрации α -олефина в реакционной среде.

Этилен, гексен-1, гексан, диизобутилалюминийгидрид очищали по известным методикам, использованным в работе [6]. Сополимеризацию проводили в автоклаве из нержавеющей стали [6] объемом 0,3 л в среде гексана при 80° , концентрации диизобутилалюминий-гидрида 1,4 ммоль/л и парциальных давлениях этилена и водорода 0,46 и 0,1 МПа соответственно. Катализатор получали обработкой носителя на основе MgCl_2 раствором TiCl_4 в гексане при комнатной температуре. Содержание TiCl_4 в катализаторе по данным элементного анализа составляло 1,6 вес. %. Микроструктуру сополимеров определяли методом ЯМР.

Спектры ЯМР ^{13}C сополимеров снимали на спектрографе «Tesla BS 567 А» при частоте 25 МГц и температуре 135° в импульсном режиме с фурье-преобразованием и подавлением спин-спинового взаимодействия ^{13}C ядер с протонами. При регистрации спектров интервал между импуль-