

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА С АКРИЛОНИТРИЛОМ

Л. Н. Анисимова, Ю. С. Зайцев, С. И. Кузнецова

Авторы работ [1—4] установили существование области гомогенной сополимеризации, количественная теория которой не укладывается в рамки классической теории сополимеризации, в частности они обнаружили влияние концентрации инициатора на состав сополимера в ряде систем и отметили, что это влияние проявляется для составов мономерных смесей, близких к области гетерофазной сополимеризации. В работе [5] показано, что кривая зависимости общей скорости процесса от состава исходной мономерной смеси при сополимеризации стирола (СТ) с акрилонитрилом (АН) имеет экстремальный характер при большом содержании АН в реакционной системе, то есть в области, примыкающей к переходу системы от гомо- к гетерофазной сополимеризации.

Нами было исследовано влияние природы (перекиси ацильного и алкильного типа и азосоединение) и концентрации инициатора на состав сополимера СТ с АН (табл. 1) и установлено, что это влияние проявляется при больших концентрациях АН в реакционной смеси, то есть в области экстремального хода кинетической кривой зависимости скорости сополимеризации от состава исходной мономерной смеси. Из табл. 1 видно, что с увеличением концентрации инициатора в полимеризационной системе, содержащей 20 и 80 мол. % акрилонитрила, возрастает содержание АН в сополимере и характеристическая вязкость образцов сополимера. Следовательно, при сополимеризации СТ с АН в присутствии различных инициаторов (ПБ, ПЛ, ДАК) для систем, содержащих более 70 мол. % АН, в реакционной смеси наблюдается взаимосвязь между составом и характеристической вязкостью сополимеров.

Таблица 1

Зависимость скорости, состава и характеристической вязкости сополимеров СТ с АН от состава исходной мономерной смеси, природы и концентрации инициатора

Состав ис- ходной мономе- рной смеси, мол. %		[Иници- атор], моль/моль смеси мономе- ра	V, % ч			Состав сополимеров (мол. %), полученных в присутствии						[η]		
			ПБ	ПЛ	ДАК	СТ	АН	СТ	АН	СТ	АН			
СТ	АН													
50	50	0,0005	12,5	23,1	25,2	—	—	—	—	—	—	1,36	0,86	0,92
		0,001	17,7	32,6	35,6	59,93	40,07	59,81	40,19	59,40	40,60	1,10	0,77	0,92
		0,005	39,6	72,9	79,6	58,09	41,91	—	—	—	—	0,65	0,42	0,46
30	70	0,0005	13,6	28,4	31,3	64,19	35,81	52,30	47,70	57,30	42,70	1,44	0,90	0,79
		0,001	19,2	40,2	42,6	60,15	39,85	49,55	50,45	56,95	43,05	1,02	0,77	0,68
		0,005	42,9	89,9	98,5	54,85	45,15	48,19	51,81	51,65	48,35	0,63	0,43	0,34
20	80	0,0005	16,3	—	39,6	56,10	43,90	—	—	59,69	40,31	1,50	—	1,15
		0,001	23,05	—	55,8	51,33	48,67	—	—	53,67	46,33	1,30	—	0,75
		0,005	51,6	—	124,8	48,31	51,69	—	—	47,80	52,20	0,68	—	0,50

Интересно было оценить влияние наблюданного эффекта на кинетические характеристики процесса и определить границы применимости классических уравнений радикальной сополимеризации в данной системе.

Мономеры (стирол и акрилонитрил) очищали от ингибитора по общепринятой методике [6], сушили над безводным хлористым кальцием, перегоняли в вакууме в токе инертного газа и использовали све-

жеперегнанными с содержанием основного вещества 99,5 и 99,8 % соответственно. Инициаторы — перекись бензоила (ПБ), перекись лаурила (ПЛ) и динитрилазоизомасляной кислоты (ДАК) — очищали по методике, описанной в работе [7]. Процесс сополимеризации проводили в ампулах до глубины ~10 % при температуре 75°. Сополимеры высаждали метанолом из раствора в хлороформе и сушили до постоянного веса в вакуумсушильном шкафу при комнатной температуре. Для определения молекулярной массы использовали метод гель-хроматографии. Скорость инициирования определяли методом ингибиторов. Состав сополимеров определяли методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 в растворе хлороформа [8].

Один из методов определения скорости инициирования заключается в расчете этой величины с использованием экспериментально найденных скорости и средней степени полимеризации по формуле [9]

$$V_{\text{ин}} = \frac{V}{2\bar{P}_n}, \quad (1)$$

где $V_{\text{ин}}$ — скорость инициирования; V — общая скорость сополимеризации; \bar{P}_n — среднечисловая степень полимеризации. Коэффициент 2 в знаменателе обозначает, что обрыв в системе происходит путем реакции соединения двух макрорадикалов.

Результаты расчета скорости инициирования по формуле (1) при сополимеризации СТ с АН приведены в табл. 2. Видно, что с увеличением содержания АН в исходной реакционной смеси наблюдаются большие расхождения между значениями скорости инициирования, определенными экспериментально и рассчитанными по формуле (1), однако отношение значений скоростей инициирования, определенных различными методами, практически не изменяется с изменением концентрации инициатора даже в области больших концентраций АН в мономерной смеси. Отмеченные выше расхождения между значениями скорости инициирования связаны, видимо, с потерями низкомолекулярных продуктов, которые тем больше, чем выше скорость полимеризации. Кроме того, при вычислении скорости инициирования по формуле (1) мы полностью пренебрегаем реакциями передачи цепи.

Таблица 2
Значения скорости инициирования при сополимеризации СТ с АН, рассчитанные по формуле (1) и определенные экспериментально

[АН], мол. %	[ПБ], моль/ моль смеси мономеров	$V_{\text{ин}}^{\text{расч.}} \cdot 10^3$, моль/л·с	$V \cdot 10^4$, моль/л·с	\bar{P}_n	$V_{\text{ин}}^{\text{расч.}} \cdot 10^3$, моль/л·с	$\frac{V_{\text{ин}}^{\text{расч.}}}{V_{\text{ин}}}$
50	0,0001	0,74	1,53	2822	0,54	1,37
	0,0003	2,21	2,66	1655	1,61	1,38
	0,0005	3,70	3,43	1360	2,71	1,36
	0,001	7,38	4,85	891	5,44	1,40
80	0,0001	1,53	2,02	4783	0,42	3,64
	0,0003	4,59	3,50	3066	1,14	4,02
	0,0005	7,66	4,57	2284	2,00	3,80
	0,001	15,33	6,39	1491	4,28	3,60

Константы скорости реакции передачи цепи на мономеры при сополимеризации можно оценить по уравнению [10]

$$\frac{1}{\bar{P}} = T_M \frac{V}{[M_2]^2} + C_M, \quad (2)$$

где $[M_2]$ — концентрация второго мономера.

Величина константы передачи цепи на мономеры имеет значение $0,05 \cdot 10^4$ независимо от состава смеси мономеров (рис. 1). Таким образом, расчет скорости инициирования по таким кинетическим характеристикам, как скорость процесса и длина кинетической цепи, затруднителен в случае сополимеризации вследствие названных выше факторов, проявление которых в значительной степени зависит от условий проведения процесса и не связано с неприменимостью одного из основных

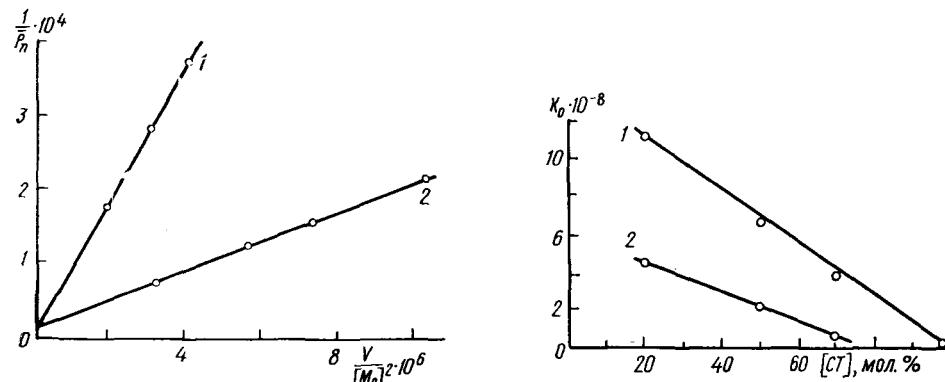


Рис. 1. Зависимость $1/\bar{P}_n$ от $V/[M_2]^2$ для системы СТ — АН при концентрации АН 80 (1) и 50 (2) мол. %.

Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции обрыва цепи (K_0), определенной экспериментально (1) и рассчитанной по уравнению Норта (2), от состава мономерной смеси при сополимеризации СТ с АН. $t=20^\circ$.

уравнений теории радикальной сополимеризации при больших содержаниях АН в реакционной смеси.

Ранее нами было показано [11], что стадия обрыва в системе СТ — АН контролируется диффузией и общая скорость процесса сополимеризации СТ с АН описывается уравнением Норта:

$$V = \frac{(r_1[M_1] + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]V_{\text{ин}}^{1/2})}{K_0^{1/2} \left(\frac{r_1[M_1]}{K_{11}} + \frac{r_2[M_2]}{K_{22}} \right)},$$

где r_1 и r_2 — константы сополимеризации; $[M]$ — концентрация мономера; K_0 — константа скорости реакции обрыва цепи; K_{11} и K_{22} — константы скорости реакции роста цепи сомономеров.

В данной системе значения константы скорости обрыва цепи, определенные экспериментально [11] и рассчитанные по уравнению Норта, неплохо совпадают в области малых и больших концентраций АН в исходной реакционной смеси (рис. 2). Однако абсолютного соответствия значений константы скорости обрыва цепи, рассчитанных при температуре 20° по уравнению Норта и определенных экспериментально, не наблюдается. Мы склонны объяснить это тем, что при расчетах по уравнению Норта использованы значения констант сополимеризации, определенные при температуре 20° из графической зависимости их от температуры [12], которая получена при обработке экспериментальных данных по методу наименьших квадратов, а для r_2 совпадение значений, определенных различными авторами, оставляет желать лучшего. Кроме того, как отмечено в работе [13], имеет место изменение параметров реакционной способности в зависимости от состава мономерной смеси. С другой стороны, значения констант скорости реакции роста цепи отдельных мономеров, определенные разными исследователями с использованием различных методов, значительно отличаются [14]. Расхождение значений констант скорости обрыва цепи, определенных экспериментально и рассчитанных по уравнению, описывающему общую скорость процесса сополимеризации, более существенно в области малых содержаний АН в реакционной системе: с возрастанием концен-

трации АН от 30 до 50 и 80 мол. % отношение $K_0^{\text{экс}}/K_0^{\text{рас}}$ уменьшается от 10,15 до 3,04 и 2,46 соответственно. Мы в данном исследовании не ставили целью определить влияние донорно-акцепторных комплексов между сомономерами на кинетические параметры процесса сополимеризации, однако в настоящее время этому вопросу уделяется все большее внимание; и некоторые отклонения от классической теории сополимеризации могут быть связаны с наличием в реакционной системе донорно-акцепторных комплексов. Следовательно, и в данном случае отклонение экспериментальных и рассчитанных величин обусловлено ошибками, вносимыми при подстановке значений параметров в уравнение, описывающее процесс, а не принципиальной неприменимостью уравнения скорости сополимеризации в системе СТ—АН.

Таким образом, несмотря на выявленную зависимость состава сополимеров от природы и концентрации инициатора при кинетических исследованиях системы СТ—АН могут быть использованы основные уравнения классической теории сополимеризации. Дальнейшие исследования подобных систем выявят природу наблюдаемой зависимости и внесут корректизы в описание процесса сополимеризации в областях, близких к переходу системы от гомо- к гетерофазной сополимеризации.

1. О влиянии радикального инициатора на состав сополимера / Ю. Д. Семчиков, Т. Е. Князева, Л. А. Смирнова и др.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б, 1981, 23, № 7, с. 483—484.
2. Взаимосвязь молекулярной массы и состава сополимера при сополимеризации стирола с метакриловой кислотой / Ю. Д. Семчиков, Т. Е. Князева, Л. А. Смирнова, Е. И. Кондратьева.— В кн.: Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. Горький : Изд-во Горьк. ун-та, 1980, с. 35—37.
3. О взаимосвязи состава и молекулярной массы сополимеров акрилонитрила / Ю. Д. Семчиков, Л. А. Смирнова, Т. Е. Князева и др.— Горький, 1981.— 10 с.— Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ, Черкассы, 12.11.81, № 992Хп-Д81.
4. Смирнова Л. А., Семчиков Ю. Д., Славницкая Н. Н. Об ограниченной применимости существующей теории радикальной сополимеризации.— Докл. АН СССР, 1982, 263, № 5, с. 1170—1173.
5. Зайцев Ю. С. Радикальная сополимеризация в трехкомпонентных системах на основе стирола : Автореф. дис. ... д-ра хим. наук.— Донецк, 1978.— 54 с.
6. Мономеры / Под ред. В. В. Коршака.— М. : Изд-во иностр. лит., 1951.— 210 с.
7. Торопцева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений.— Л. : Химия, 1972.— 414 с.
8. Кесслер И. Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе.— М. : Мир, 1964.— 213 с.
9. Багдасарян Х. С. Теория радикальной полимеризации.— М. : Наука, 1966.— 297 с.
10. Palit S. R. Cross constants in copolymerization. Relationship with rate and degree of polymerization.— Trans. Faraday Soc., 1955, 51, p. 1720—1724.
11. Изучение стадии обрыва при сополимеризации стирола с акрилонитрилом / Р. В. Кучер, Л. Н. Анисимова, Ю. С. Зайцев и др.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1978, 20, № 11, с. 2488—2493.
12. Анисимова Л. Н. Количественное изучение кинетики процесса инициированной сополимеризации стирола с полярными винильными мономерами: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Л., 1978.— 24 с.
13. Sandner B., Loth E. Einfluß von Molekülwechselwirkungen auf die radicalische copolymerization.— Faserforsch. und Textiltechn., 1976, 27, S. 571—577.
14. Справочник по химии полимеров / Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Т. М. Гриценко, Р. А. Веселовский.— Киев : Наук. думка, 1971.— 101 с.

Донецкий ун-т

Поступила 18.05.84

УДК 618.043.3:678.7

ПОЛИМЕРИЗАЦИОННАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПИРОФИЛЛИТА

Д. П. Кочетов, Р. И. Дрягилева, Т. С. Иванова, Ф. Р. Гриценко

Природные минералы широко используются в качестве наполнителей полимерных композиционных материалов [1]. Это экономически выгодно и, кроме того, позволяет получать полимерные материалы с но-