

УДК 547.538.151:678.045.3

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ МЕРКАПТАНОВ И МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ММР ПОЛИМЕРА

В. И. Мельниченко, О. П. Бовкуненко, В. Д. Енальев, Н. Г. Подосенова, В. П. Будтов

Исследование меркаптанов как регуляторов длины полимерной цепи в зависимости от строения представляет интерес с точки зрения их эффективного использования на различных стадиях радикальной полимеризации. Реакционная способность алифатических меркаптанов в процессах передачи цепи достаточно полно изучена для условий эмульсионной полимеризации [1]. Установлено, что константа скорости реакции передачи цепи для первичных меркаптанов не зависит от длины углеродной цепи до 6—8 атомов. Для высших меркаптанов значение константы скорости реакции передачи цепи падает с увеличением числа углеродных атомов, так как стадия передачи контролируется диффузией меркаптана через водную фазу к центрам роста полимерных цепей. В случае свободнорадикальной полимеризации винильных мономеров в массе сведения о константах скорости реакции передачи цепи на алифатические меркаптаны в литературе ограничены [2, 3], в связи с чем трудно прогнозировать величину молекулярной массы (ММ) и характер молекулярно-массового распределения (ММР) образующегося полимера в условиях гель-эффекта. Цель настоящей работы — определить константы скорости реакции передачи цепи на ряд алифатических меркаптанов при свободнорадикальной полимеризации стирола и исследовать их влияние на ММ и ММР образующегося полимера.

Для полимеризации использовали неингибированный стирол с содержанием 99,7 % основного вещества, его очистку проводили по методике, описанной ранее [4]. В качестве регуляторов длины полимерной цепи применяли *n*-бутилмеркаптан (НБМ), *n*-лаурилмеркаптан (НЛМ), третоктилмеркаптан (ТОМ), третдецилмеркаптан (ТДМ), третдодецилмеркаптан (ТДДМ), третпентадецилмеркаптан (ТПДМ). Содержание серы в ТПДМ не отличалось более чем на 2 % от теоретического, для остальных меркаптанов — более чем на 0,5 %. Количество образовавшегося полимера определяли весовым методом, текущую концентрацию меркаптана — амперометрическим методом [5]. ММ полистирола измеряли вискозиметрически, ММР — методом ГПХ [6] на хроматографе GPC-501 «Waters» (в толуоле, $T=293$ К). Хроматограммы корректировали на «приборное размывание» согласно методике, описанной в работе [7].

При увеличении исходной концентрации меркаптана зависимость глубины полимеризации стирола от времени описывается практически одной кривой, и это справедливо для всех исследованных температур. На глубоких стадиях заметна разница в конверсиях между термической полимеризацией стирола в отсутствие и в присутствии регуляторов длины цепи, увеличивающаяся с понижением температуры реакции. По-видимому, снижение меркаптаном ММ образующегося полимера приводит к уменьшению вязкости полимеризационной среды на глубоких стадиях по сравнению с вязкостью реакционной массы в его отсутствие, и, соответственно, к менее выраженному проявлению гель-эффекта. С этой точки зрения следовало бы ожидать различия в скоростях полимеризации стирола на глубоких стадиях при одной и той же температуре для разных исходных концентраций меркаптанов, но заметить это не уда-

лось, так как величина эффекта соизмерима с точностью экспериментального определения конверсии мономера. С повышением температуры реакции разница ММ полимера, полученного как в присутствии, так и в отсутствие регулятора длины цепи, уменьшается, снижается также различие вязкости полимеризационных систем и сглаживается разница в конверсиях на глубоких стадиях.

Кривые расходования меркаптанов в термической полимеризации стирола при 393 К приведены на рис. 1. Видно, что чем больше длина углеводородного радикала меркаптана, тем ниже скорость его исчерпания в процессе полимеризации. Это характерно для меркаптанов и нормального, и третичного строения. Скорость расходования меркаптанов не зависит от их исходной концентрации, поэтому полученные

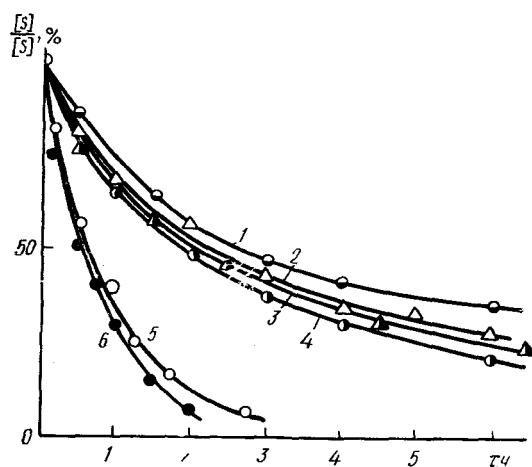


Рис. 1. Кинетика расходования меркаптанов при термической полимеризации стирола ($T=393$ К): 1 — ТПДМ; 2 — ТДДМ; 3 — ТДМ; 4 — ТОМ; 5 — НЛМ; 6 — НБМ.

кривые могут быть аппроксимированы уравнением реакции первого порядка. Это вполне допустимо для случая термической полимеризации стирола в массе, так как введение регулятора в пределах 10^{-4} — 10^{-2} кмоль/м³ практически не сказывается на концентрации мономера и, следовательно, на скорости инициирования.

Анализ полученных данных показывает, что исчерпание меркаптанов нормального строения происходит значительно быстрее, чем мономера. В частности, примерно 90 % НБМ и НЛМ расходуется к 20—25 % конверсии мономера. В то же время соотношение [регулятор]:[мономер] для высших третичных меркаптанов с глубиной полимеризации меняется слабо, их регулирующее действие проявляется и на средних, и на глубоких стадиях. Чем выше скорость исчерпания регулятора, тем заметнее снижение ММ полистирола на начальной стадии. Характер зависимостей меняется с глубиной полимеризации. Для третичных меркаптанов существенного роста ММ полистирола при повышении конверсии не наблюдается, в то время как для НБМ и НЛМ она резко возрастает и к завершению полимеризации превышает исходную в 8—10 раз.

На основании полученных экспериментальных данных определены кинетические параметры реакции передачи цепи на меркаптаны (табл. 1) по соотношению скоростей расходования меркаптана и мономера на начальных стадиях

$$\frac{d[S]}{dt} \Big| \frac{d[M]}{dt} = \frac{k_{fs}[S]}{k_p[M]} \quad (1)$$

и по уравнению Майо

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{k_t W}{k_p^2 [M]^2} + C_s \frac{[S]}{[M]} + C_m, \quad (2)$$

где [S] и [M] — концентрация регулятора и мономера соответственно; k_p , k_t и k_{fs} — константы скорости роста, обрыва и передачи цепи на регулятор соответственно; \bar{P}_n — среднечисленная степень полимеризации; W — общая скорость полимеризации; C_s и C_m — отношение констант скорости передачи цепи на регулятор и мономер к константе скоп-

ности роста. Значения k_p и k_t для начальных стадий термической полимеризации стирола взяты из литературы [8]. Значения кинетических параметров реакции передачи цепи на меркаптаны, найденные из уравнения Майо и по соотношению скоростей расходования регулятора и мономера, несколько отличаются друг от друга. Это связано, вероятно, с тем, что при полимеризации стирола в присутствии сильных регуляторов на глубине 5–10 % образуется полимер с низкой ММ и при

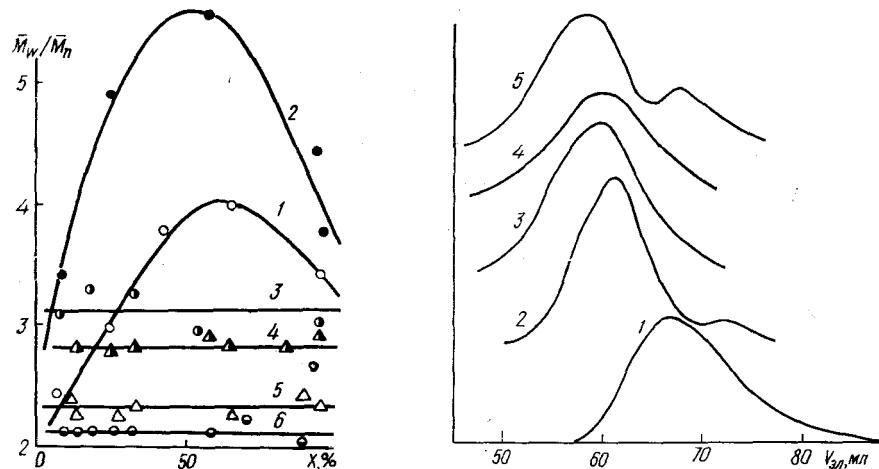


Рис. 2. Зависимость \bar{M}_w/\bar{M}_n полистирола от конверсии мономера при термической полимеризации стирола в присутствии $4.5 \cdot 10^{-3}$ кмоль/м³ меркаптана ($T = 393$ К): 1 — НЛМ; 2 — НБМ; 3 — ТПДМ; 4 — ТДДМ; 5 — ТДМ; 6 — ТОМ.

Рис. 3. «Мгновенные» ММР полистирола, полученного в присутствии $4.5 \cdot 10^{-3}$ кмоль/м³ НЛМ ($T = 373$ К). Интервал конверсий, %: 1 — 0—18; 2 — 18—37; 3 — 37—59; 4 — 59—88; 5 — 88—94.

его высаждении возможны потери низкомолекулярных фракций. Определяемая величина ММ в таких случаях будет несколько превышать истинное значение, а C_s , найденная из уравнения Майо, будет заниженной. Поэтому, если сильный регулятор участвует только в реакции передачи цепи и не расходуется в других побочных процессах, представляется предпочтительным определять C_s (или k_{fs} при известном значении k_p) из соотношения скоростей расходования регулятора и мономера на начальных стадиях полимеризации.

Скорость расходования меркаптанов определяет также ширину ММР полимера на различной глубине полимеризации. Наблюдается определенная корреляция между активностью меркаптана и степенью полидисперсности полученного в его присутствии полистирола при 90–95 %-ной конверсии: чем больше длина углеводородного радикала, тем меньше соотношение \bar{M}_w/\bar{M}_n (рис. 2). Отмеченные закономерности могут быть объяснены при рассмотрении уравнения (2). На начальных стадиях полимеризации величина ММ полимера определяется вторым

Таблица 1

Кинетические параметры реакции передачи цепи на меркаптаны в термической полимеризации стирола

Меркаптан	По соотношению скоростей расходования регулятора и мономера		По уравнению Майо	
	$A \cdot 10^{-8}$, м ³ ·кмоль ⁻¹ ·с ⁻¹	$E \cdot 10^{-4}$, Дж·моль ⁻¹	$A \cdot 10^{-8}$, м ³ ·кмоль ⁻¹ ·с ⁻¹	$E \cdot 10^{-4}$, Дж·моль ⁻¹
НЛМ	0.76 ± 0.03	2.8 ± 0.2	2.4 ± 0.1	3.3 ± 0.4
ТОМ	22.3 ± 0.6	4.3 ± 0.4	5.9 ± 0.2	4.1 ± 0.3
ТДДМ	165 ± 10	5.0 ± 0.3	14.4 ± 1.0	4.5 ± 0.3
ТПДМ	291 ± 12	5.2 ± 0.6	21.3 ± 0.3	4.7 ± 0.1

слагаемым уравнения для всех рассматриваемых регуляторов. При увеличении конверсии вследствие расходования мономера и регулятора меняется их соотношение, причем тем значительнее, чем больше величина C_s . Для высших третичных меркаптанов соотношение $[S]/[M]$ с глубиной полимеризации меняется незначительно, вследствие чего степень полимеризации контролируется вторым слагаемым уравнения и на глубоких стадиях. Регулирующее действие ТДМ, ТДДМ и ТПДМ на протяжении всего процесса не приводит к существенному росту ММ и степени полидисперсности полимера, так как мгновенные ММР на различных глубинах не сильно отличаются между собой.

Механизм формирования ММР полистирола в случае сильных регуляторов цепи, какими являются НБМ и НЛМ, носит иной характер. Вследствие быстрого исчерпания значительно уменьшается отношение $[S]/[M]$, и величину ММ полимера начинает контролировать третье слагаемое уравнения, значение которого на начальной стадии существенно ниже второго. Начиная с глубины полимеризации 20—30 %, к низкомолекулярному полистиролу начинают прибавляться высокомолекулярные фракции, что приводит к значительному росту ММ полимера и увеличению степени полидисперсности, которая при конверсии 40—50 % достигает максимального значения (см. рис. 2, кривые 1, 2). При дальнейшей полимеризации образуется полимер с ММ и ММР, характерными для термической полимеризации стирола в отсутствие каких-либо добавок. Средненакопленная ММ полимера продолжает расти, так как доля низкомолекулярных фракций, образовавшихся на начальной стадии, постепенно снижается. После достижения максимума полидисперсности, величина которого сильно зависит от концентрации меркаптана, происходит постепенное ее снижение вследствие того, что мгновенное значение \bar{M}_w/\bar{M}_n на этих стадиях равно примерно 2 и практически не меняется с конверсией мономера.

Таблица 2
Количественные характеристики «мгновенных» ММР полистирола, представленных на рис. 3

Номер кривой	$M_w \cdot 10^{-5}$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	$\frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w}$	Номер кривой	$M_w \cdot 10^{-5}$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	$\frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w}$
1	1,06	3,0	1,9	4	4,48	2,2	1,9
2	3,04	2,3	1,9	5	4,92	2,2	2,0
3	4,97	2,2	1,9	5*	0,20	1,8	1,5

* Соответствует максимуму низкомолекулярных фракций кривой 5 рис. 3.

О вероятности рассматриваемого механизма формирования ММР полимера свидетельствуют данные рис. 3 и табл. 2, на которых представлены кривые «мгновенных» ММР и соответствующие им моменты (ММР в определенном инкременте конверсий мономера), полученные по методу разностных хроматограмм ГПХ [9]. Как видно из полученных результатов, приблизительно после 20 %-ной конверсии ММР полимера меняется слабо (кривые 2—5), что характерно для термической полимеризации стирола на этих стадиях. На кривой 5 имеются два максимума, один из которых соответствует низкомолекулярной фракции полимера. Его появление связано, вероятно, с интенсивным протеканием реакций передачи цепи на мономер и полимер на завершающих стадиях полимеризации, что согласуется с теоретическими предположениями, высказанными в работе [10].

- Smith W. V. Regulator theory in emulsion polymerization.—J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, N 10, p. 2059—2071.
- Vaclaves V. Regulation of molecular weight of styrene—butadiene rubber. 3. Choice

- of regulator from the homologous series of aliphatic mercaptans.—*J. Appl. Polym. Sci.*, 1967, **11**, N 10, p. 1903—1914.
3. *Henrici-Olive G., Olive S.* Kettenuber tragung bei der radikalischen polymerisation.—*Fortschr. Hochpolym.*—*Forsch.*, 1961, **2**, N 4, S. 496—577.
4. *Енальев В. Д., Мельниченко В. И.* Расчет кинетики инициированной полимеризации стирола на глубоких стадиях.—Докл. АН УССР. Сер. Б, 1975, № 9, с. 816—820.
5. *Kolthoff J. M., Harris W. E.* Amperometric determination of primary and tertiary mercaptans in their mixtures. By iodometric combined with argentometric titrations.—*Analyt. Chem.*, 1949, **21**, N 8, p. 963—965.
6. *Беленький Б. Г., Виленчик Л. З.* Хроматография полимеров.—М. : Химия, 1978.—344 с.
7. *Метод обработки гель-хроматограмм с учетом размывания: аппроксимационный способ решения уравнения Фредгольма первого рода / Е. Н. Кислов, Е. Г. Зотиков, Н. Г. Подосенова и др.*—Высокомолекуляр. соединения. А, 1978, **20**, № 8, с. 1910—1913.
8. *Hui W., Hamielec A. E.* Thermal polymerization of styrene at high temperatures and conversions.—*J. Appl. Polym. Sci.*, 1972, **16**, N 3, p. 749—769.
9. *Бутузов В. П., Подосенова Н. Г.* Разностный метод обработки хроматограмм при анализе кинетики полимеризации.—Высокомолекуляр. соединения. А, 1977, **19**, № 7, с. 1643—1646.
10. *Soh S. K., Sunberg D. C.* Diffusion — controlled vinil polymerization. 2. Limitations on the gel effect.—*J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 1982, **20**, N 5, p. 1315—1329.

Донец. ун-т

Поступила 11.06.84

УДК 678.664:541.128:547.255.61

КАТАЛИЗ β -ДИКЕТОНАТАМИ МЕДИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОКСИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЕЙ

С. С. Ищенко, А. А. Файннерман, Ю. Н. Низельский

В реакциях с участием олигомерных гликолов и изоцианатов наблюдается зависимость скорости реакции от молекулярной массы взятого олигомера [1—4]. Это связано с тем, что с изменением молекулярной массы меняется соотношение различных форм ассоциатов гликолов [1, 2, 5]. Катализитические процессы уретанообразования с участием олигомерных гликолов исследуют сравнительно недавно [1, 6, 7].

В настоящей работе изучена реакция полиоксипропиленгликолов с 4,4'-дифенилметандизоцианатом, катализируемая β -дикетонатами меди (II) различного строения. Цель работы — выяснить влияние природы заместителей в хелатном цикле на каталитическую активность β -дикетонатов в реакции образования полиуретанов с участием олигомерных гликолов и влияние олигомерного гликоля на активность катализаторов.

Исследования проводили на примере реакции 4,4'-дифенилметандизоцианата и полиоксипропиленгликолов разной молекулярной массы (200, 600, 1050, 2100) в хлорбензоле. Концентрация реагентов составляла 0,05 кмоль/м³. Ацетилацетонат меди Cu(acac)₂ и ряд его производных с различными заместителями в хелатном кольце — дипивалоилметанат Cu(dpm)₂, этилацетоацетат Cu(eaacac)₂, бензоилацетонат Cu(bzac)₂, трифторацетилацетонат Cu(tfacac)₂, гексафторацетилацетонат Cu(hfacac)₂ — использованы как катализаторы исследуемых реакций. Концентрация катализаторов составляла 5·10⁻⁴ кмоль/м³. Реакции проводили в интервале температур 303—323 К. Кинетику исследовали методом отбора проб, контролируя концентрацию NCO-групп по методу Стагга [8]. Исходные вещества тщательно очищали.

4,4'-Дифенилметандизоцианат (ДФМДИ) дважды перегоняли при пониженном давлении (433—435 К/1 Тор), для реакций использовали свежеперегнанный.

Полиоксипропиленгликоли (ППГ) очищали от ионов щелочных металлов нагреванием при перемешивании с Н-катионитом КУ-2-8 при 333 К в водно-спиртовом растворе. Затем водно-спиртовую смесь отго-