

**СОПОЛИМЕРЫ α -МЕТИЛСТИРОЛА С БУТАДИЕНОМ
С ПРЕОБЛАДАНИЕМ ВИНИЛЬНОГО МОНОМЕРА**

Я. Н. Прокофьев, М. И. Фарберов, В. А. Шадричева

Сополимеры бутадиена со стиролом и α -метилстиролом с преобладанием бутадиена нашли широкое применение. Наша промышленность выпускает бутадиен-стирольные и бутадиен- α -метилстирольные каучуки с содержанием до 50% винильного мономера [1]. В зарубежной практике широко применяются стирольно-бутадиеновые смолы с содержанием стирола от 60 до 90% как основы для водноэмulsionционных красок, в качестве усилителей для резиновых смесей [2, 3] и особенно широко — в композициях для заменителей кожи [4, 5]. Сополимеры α -метилстирола с бутадиеном зарубежной промышленностью не выпускаются.

Экспериментальная часть

Исходные продукты. Бутадиен — содержание бутадиена 94—96%; α -метилстирол, перегнанный под вакуумом, т. кип. 55—56°/15 мм; d_4^{20} 0,9090; n_D^{20} 1,5360.

Аппаратура и методика. Полимеризацию проводили в эмульсионных системах в ампулах и бутылках в водяном термостате. Загрузку углеводородов производили по весу. Рецепт полимеризации указан в табл. 1.

Таблица 1

Рецепт эмульсионной полимеризации α -метилстирола с бутадиеном¹

Компонент ²	Вес. части	Компонент	Вес. части
α -Метилстирол	Переменное количество	Сульфит натрия	0,2
Бутадиен	То же	Гидрохинон	0,035
Некаль ³ (77%)	7,4	Аммиак	0,1
Лейканол ⁴	0,4	Вода	250,0
NaOH	0,05	Гипериз ⁴	0,3
		Дипроксид ⁵	0,0—0,15

¹ На основе окислительно-восстановленной системы, предложенной Долгоплоском [8].

² Натриевая соль дигидрофталоинсульфокислоты.

³ Продукт конденсации нафталинсульфокислоты и формальдегида.

⁴ Гидроперекись изопропилбензола.

⁵ bis-Изопропилксантогенидсульфид.

В настоящей работе рассматриваются условия синтеза и состав α -метилстирольно-бутадиеновых сополимеров¹.

¹ В работе приняты обозначения сополимеров α -метилстирола с бутадиеном как СКМС. Цифра, стоящая после обозначения, указывает весовой процент α -метилстирола в исходной смеси (полимеризуемой «шихте»). Например: СКМС-90 полимеризуемая смесь содержит 90 вес.% α -метилстирола и 10% бутадиена.

Свойства стирольно-бутадиеновых смол как усилителей для резиновых смесей из различных каучуков и возможный механизм усиления описаны нами ранее [6, 7].

Глубину полимеризации находили путем определения сухого остатка латекса или путем определения концентрации полимера [9]. Переосаждение сополимеров производили из бензольного раствора метиловым спиртом.

Состав сополимеров определяли рефрактометрическим методом [9] по формуле

$$a = \frac{(b - 1,5176) \cdot 100}{1,5950 - 1,5176},$$

где a — содержание связанныго α -метилстирола в сополимере в вес. %; b — показатель преломления (n_D^{20}) исследуемого сополимера; 1,5950 — n_D^{20} для поли- α -метилстирола (принята расчетная величина по данным ВНИИСК); 1,5176 — n_D^{20} для полибутадиена. Для смолоподобных (жестких) сополимеров состав определяли по удельному весу по формуле

$$a = \frac{(b_1 - 0,907) \cdot 100}{1,077 - 0,907},$$

где b_1 — уд. вес (d_4^{20}) исследуемого сополимера; 1,077 — d_4^{20} для поли- α -метилстирола; 0,907 — d_4^{20} полибутадиена.

Синтез поли- α -метилстирола. В связи с тем, что получить поли- α -метилстирол методом радикальной полимеризации не представляется возможными, синтез его осуществлен методом ионной полимеризации α -метилстирола в присутствии хлористого алюминия в среде хлористого этила при -50° . После переосаждения метиловым спиртом из бензольного раствора поли- α -метилстирол представлял собой хрупкий продукт с уд. весом $d^{20} 1,077$ и температурой стеклования 110° .

Кинетика сополимеризации α -метилстирола с бутадиеном и предел полимеризации

Зависимость скорости полимеризации от состава исходной смеси и температуры. Результаты опытов по полимеризации смесей α -метилстирола с бутадиеном представлены на рис. 1 и 2. Полученные результаты приводят к установлению следующих закономерностей: скорость полимеризации сильно зависит от содержания винильного мономера в смеси. С увеличением содержания α -метилстирола наблюдается резкое уменьшение скорости полимеризации. Один α -метилстирол в принятой эмульсионной системе при 20° за 100 час. реакции практически не полимеризовался (глубина полимеризации была 2—4%).

Существенным моментом в процессе сополимеризации α -метилстирола с бутадиеном является то, что полимеризация прекращается после израсходования бутадиена. Это явление впервые наблюдалось Гиндиным, Абкиным и Медведевым [10] при сополимеризации бутадиена с акрилонитрилом и названо ими пределом полимеризации.

Гиндин, Абкин и Медведев [11], преобразуя интегральную форму основного уравнения состава для бинарной сополимеризации [см. ниже уравнение (4)], вывели оригинальное уравнение для нахождения предела полимеризации; они исходили из случая, когда константа сополимеризации $r_1 = 0$, т. е. когда мономер M_1 отдельно не полимеризуется, а сополимеризуется с мономером M_2 . Возможно достигнуть такого состояния, когда мономер M_2 полностью израсходуется, и в системе останется лишь

мономер M_2 в количестве A^{-1} ; реакция при этом останавливается:

$$\lim_{[M_2] \rightarrow 0} [M_1] = A^{-1}. \quad (1)$$

«Предел полимеризации» B , выраженный в мольных долях от исходной смеси, может быть рассчитан из уравнения

$$B = \frac{[M_1^0] + [M_2^0] - A^{-1}}{[M_1^0] + [M_2^0]}, \quad (2)$$

где $A = (Z_0^{C_1} / [M_2^0]) \left(Z_0 - \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1} \right)^{C_2}$ — константа интегрирования [обозначения указаны при уравнении (4)]. Уравнение (2) объясняет и те случаи, когда $r_1 \neq 0$, но является малой величиной.

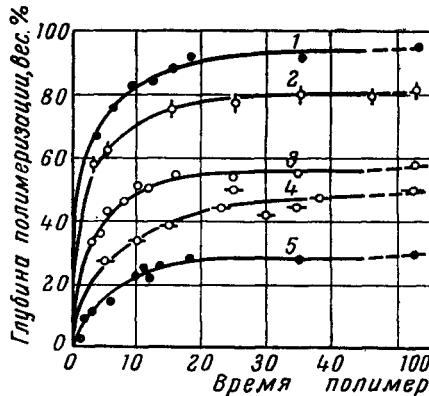


Рис. 1

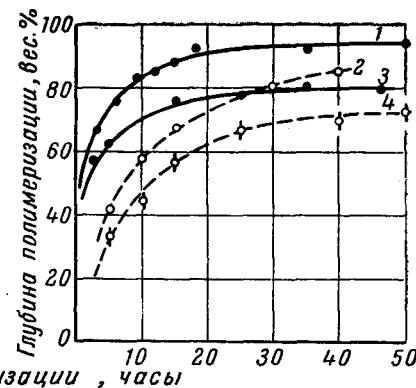


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость глубины сополимеризации α -метилстирола и бутадиена от продолжительности реакции (для различных составов исходной смеси) при 20°

1 — СКМС-50; 2 — СКМС-70; 3 — СКМС-85; 4 — СКМС-90, 5 — СКМС-95

Рис. 2. Зависимость глубины сополимеризации α -метилстирола и бутадиена от продолжительности и температуры реакции для различных составов исходной смеси. (Температура 5° и 20°; рецепт № 1).

1 — СКМС-50, $t=20^\circ$; 2 — СКМС-50, $t=5^\circ$; 3 — СКМС-70, $t=20^\circ$; 4 — СКМС-70, $t=5^\circ$

Таблица 2

Предел полимеризации α -метилстирола и бутадиена для различных составов исходной смеси при 20°

Состав исходной смеси	Предел полимеризации, вес. %					
	Вычисленный по методу [10]	Вычисленный графически по точному уравнению состава	Экспериментальные данные			
			Продолжительность реакции, часы			
			35	100	35 ¹	
СКМС-30	99	100	96,5	99,5	99,0	
СМС-50	94	95	91,0	94,0	94,0	
СМС-70	77	80	79,5	81,0	80,0	
СКМС-85	43	56	55,0	58,0	56	
СМС-90	23	46	45,0	50,0	47	
СКМС-95	—	33	28,0	32,0	30	

¹ Опыты поставлены с удвоенным количеством инициатора (гипериза) против указанного в рецепте.

Мы рассчитали предел полимеризации по уравнению (2) для смесей α -метилстирола с бутадиеном. Значения «предела полимеризации», рассчитанные по методике, предложенной Медведевым и Абкиным, значительно отличаются от экспериментальных данных (табл. 2).

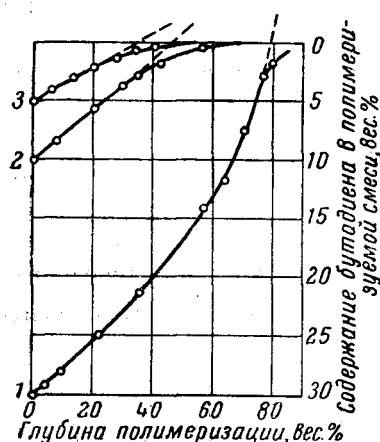


Рис. 3. Изменение состава бутадиен- α -метилстирольных смесей в процессе полимеризации (вычислено по точному уравнению)

1 — СКМС-70; 2 — СКМС-90;
3 — СКМС-95

изменяется ни при увеличении времени полимеризации, ни при увеличении количества инициатора (табл. 2).

Состав сополимеров

Современное состояние теории совместной полимеризации позволяет рассчитать состав сополимеров и предсказать возможность получения сополимеров определенного состава [10, 12]. Для расчета необходимо знать константы сополимеризации, которые для исследуемой пары мономеров α -метилстирол—бутадиен составляют $r_1 = 0,12$ и $r_2 = 1,45$ [13].

Нами произведен расчет состава сополимеров для разных соотношений мономеров. Основное дифференциальное уравнение состава, выведенное Майо и Льюисом [14], Алфреем и Голдфингером [15] и Уоллом [16], для бинарной сополимеризации имеет следующий вид:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}, \quad (3)$$

где $[M_1]$ и $[M_2]$ количество непрореагировавших мономеров в данный момент (в мольных долях). После интегрирования уравнение (3) принимает вид [10]:

$$[M_1][M_2]^{(-C_1-C_2-1)/C_1} = A^{1/C_1} \left([M_1] - \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1} [M_2] \right)^{-C_2/C_1}, \quad (4)$$

где

$$C_1 = \frac{r_2}{1 - r_2}; \quad C_2 = \frac{1 - r_1 r_2}{(1 - r_2)(r_1 - 1)};$$

$$A = \frac{Z_0^{C_1}}{[M_2^0]} \left(Z_0 - \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1} \right)^{C_2}; \quad Z_0 = \frac{[M_1^0]}{[M_2^0]};$$

$[M_1^0]$ и $[M_2^0]$ — начальные количества мономеров (в мольных долях).

Расчет по уравнению (4) производился графическим путем, как это предложено Гиндиным, Абкиным и Медведевым [10]. Кроме того, расчет

состава сополимеров был произведен и по приближенному уравнению состава, выведенном ими же [10], интегральная форма которого имеет следующий вид:

$$\left(\frac{[M_1]}{[M_1^0]} \right) = \left(\frac{[M_2]}{[M_2^0]} \right)^K; \quad K = \frac{r_1(Z_0 + 1)}{r_2 + Z_0}. \quad (5)$$

Расчетные и экспериментальные данные о составе сополимеров приведены на рис. 4 и 5 и в табл. 3.

Таблица 3

Состав сополимеров α -метилстирола с бутадиеном

Сополимер ¹	Время реакции, часы	Глубина по- лимеризации вес. %	Коэф. ре- фракций n_D^{20}	Удельный вес		Состав сопо- лимера ² вес. %
				d_4^{20}	—	
СКМС-10	6	57,5	1,5238	—	—	8,0
	8	68,0	1,5240	—	—	8,3
СКМС-30	3	32,0	1,5346	—	—	22,0
	5	46,0	1,5351	—	—	22,6
	8	57,0	1,5356	—	—	23,3
СКМС-50	3	28,0	1,5470	—	—	38,0
	8	51,0	1,5489	—	—	40,5
	10	57,0	1,5493	—	—	41,0
СКМС-70	2	43,0	—	1,001	—	55,0
	5	60,5	—	1,006	—	58,0
	35	79,5	—	1,015	—	63,5
		80	—	—	—	62,5 ³
СКМС-85	10	50	—	1,035	—	75,0
	35	55	—	1,038	—	77,0
		55	—	—	—	73,0 ³
СКМС-90	10	34	—	1,038	—	77,0
	35	44	—	1,045	—	81,0
	100	47	—	1,048	—	83,0
		47	—	—	—	79,0 ³
СКМС-95	12	23	—	1,051	—	85,0
	100	32	—	1,054	—	86,0
		33	—	—	—	85,0 ³

¹ Сополимеры СКМС-10, СКМС-30 и СКМС-50 получены при 5°, остальные при 20°.

² Содержание связанного α -метилстирола в сополимере.

³ Состав, рассчитанный по пределу полимеризации при полном исчерпывании бутадиена.

Как видно из полученных данных, экспериментальные данные удовлетворительно совпадают с расчетными. Следует отметить, что расчетные данные об интегральном составе сополимеров, полученные по точному уравнению состава и по приближенному уравнению для бинарной смеси α -метилстирол — бутадиен, имеют незначительное расхождение в 1—2% (рис. 5). Если в приближенном уравнении Абкина и Медведева применить для расчета среднее значение константы K , как это описано рядом авторов [12, 17—19], то можно получить еще меньшее расхождение с точным уравнением. При этом $K = \frac{1}{2}(K_0 + K_a)$, где K_0 — константа для исходной концентрации, а K_a — для наличных концентраций при глубине полимеризации в a процентов.

Для бинарной смеси α -метилстирол — бутадиен можно установить следующие закономерности. Интегральный состав сополимера при низкой и средней глубине полимеризации существенно отличается от состава исходной смеси; сополимер содержит на 15—20% (относительных) меньше α -метилстирола, чем исходная смесь. Так, сополимер СКМС-30 (30% α -метилстирола в шихте) содержит, при глубине полимеризации в 60%, 24% связанныго α -метилстирола, и соответственно, СКМС-50 (50% в шихте) содержит 41% связанныго α -метилстирола.

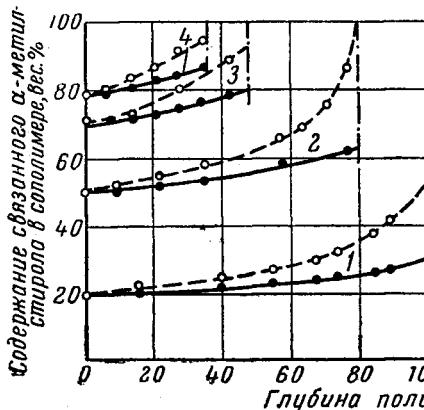


Рис. 4

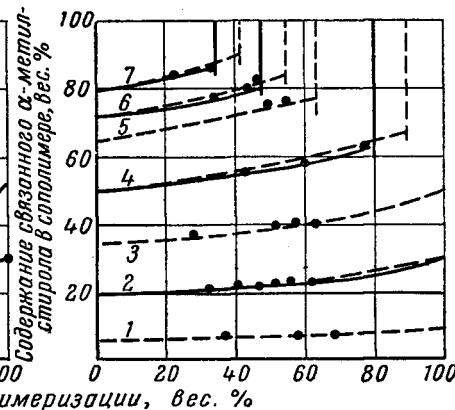


Рис. 5

Рис. 4. Состав сополимеров α -метилстирола и бутадиена, вычисленный по точному уравнению

Пунктирные линии — дифференциальный состав; сплошные — интегральный
1 — СКМС-30, 2 — СКМС-70, 3 — СКМС-90, 4 — СКМС-95
Вертикальная прямая, ограничивающая кривую, означает вычисленный «предел полимеризации»

Рис. 5. Состав сополимеров α -метилстирола и бутадиена (интегральный)
Сплошные кривые вычислены по точному уравнению состава, пунктирные — по приближенному уравнению; точки — экспериментальные данные.
1 — СКМС-10; 2 — СКМС-30; 3 — СКМС-50; 4 — СКМС-70; 5 — СКМС-85; 6 — СКМС-90; 7 — СКМС-95

При содержании α -метилстирола в исходной смеси до 50 вес. % интегральный состав сополимера хотя и отличается от состава исходной смеси, но с увеличением глубины полимеризации до 60% изменяется незначительно. При большем содержании α -метилстирола в исходной смеси интегральный состав сополимеров с ходом процесса изменяется более значительно. Еще более значительно изменяется дифференциальный состав сополимера. Неоднородность сополимеров по составу является одним из факторов, уменьшающим техническую ценность сополимеров α -метилстирола с бутадиеном.

Получение сополимеров α -метилстирола с бутадиеном, компенсационным методом

Как известно, при проведении процессов полимеризации в случаях, когда один мономер исчезает быстрее, применяется компенсационный метод. Теория сополимеризации дает возможность рассчитать состав смеси, который необходимо поддерживать для получения сополимеров определенного состава. Например, если желательно получить сополимер состава $d[M_1]/d[M_2] = y$, то следует исходить из начального соотношения мономеров, равного

$$\frac{[M_1^0]}{[M_2^0]} = \frac{(y-1) + \sqrt{(y-1)^2 + 4r_1 r_2 y}}{2r_1}, \quad (6)$$

что легко вывести из уравнения (3) [15]. Проведенные нами по уравнению (6) вычисления, представленные в табл. 4, показывают, что для получения сополимеров с высоким содержанием α -метилстирола необходимо поддерживать очень низкую концентрацию бутадиена в полимеризуемой смеси — 0,7 вес. % для 95% и 10,5 вес. % для 70% связанного α -метилстирола в сополимере.

Очевидно, что поддержание такой низкой концентрации если и возможно, то с определенными техническими трудностями. В лабораторных условиях осуществить компенсационный метод полимеризации α -метилстирола с бутадиеном нам не удалось.

Таблица 4

К получению α -метилстирольно — бутадиеновых сополимеров компенсационным методом

Состав сополимера				Состав полимеризуемой смеси ¹			
Содержание связанного α -метилстирола		Содержание связанного бутадиена		Содержание α -метилстирола		Содержание бутадиена	
мол. доля	вес. %	мол. доля	вес. %	мол. доля	вес. %	мол. доля	вес. %
0,896	96	0,104	5	0,985	99,3	0,015	0,7
0,805	90	0,195	10	0,965	98,8	0,035	1,2
0,722	85	0,278	15	0,936	96,9	0,064	3,1
0,515	70	0,485	30	0,794	89,4	0,206	10,6
0,314	50	0,686	50	0,502	68,6	0,498	31,4
0,165	30	0,835	70	0,252	42,4	0,748	57,6

¹ Для получения сополимера указанного состава необходимо в процессе полимеризации поддерживать рассчитанный состав полимеризуемой смеси постоянным.

Выводы

- Изучена кинетика сополимеризации α -метилстирола с бутадиеном в эмульсионной системе при различном соотношении мономеров.
- При сополимеризации α -метилстирола с бутадиеном установлено явление «предела полимеризации». Предложен уточненный метод теоретического расчета предела полимеризации.
- Рассчитан состав сополимеров по основному уравнению состава и по приближенному уравнению. Расчетные и экспериментальные данные по составу дают удовлетворительную сходимость.
- Показано, что получение сополимеров α -метилстирола с бутадиеном компенсационным методом из-за малой концентрации бутадиена в полимеризуемой смеси связано с определенными технологическими осложнениями и практически трудно осуществимо.

Ярославский технологический
институт

Поступила в редакцию
27 IV 1958

ЛИТЕРАТУРА

- И. В. Бородина, А. К. Никитич, Технические свойства советских синтетических каучуков, Госхимиздат, 1952.
- H. R. Theis, W. H. Aiken, Rubber Age, N.-Y., 61, 51, 1948.
- I. D. D'Janni, L. D. Hess, W. C. Mast, Industr. Engng. Chem., 43, 319, 1951.
- W. R. Рругег, Trans. Proc., IRI, 1955, № 2, 39.
- W. Рлоу, Kautschuk u. Gummi, 10, 132, 1957.
- В. Г. Эштейн, Я. Н. Прокофьев и др. Химическая пром-сть, 1957, № 5, 7.

7. Я. Н. Прокофьев, В. Г. Эпштейн, М. И. Фарберов. Изв. ВУЗов, Химия и хим. техн., 1, 128, 1958.
8. Б. А. Долгоплоски и др., Тр. ВНИИСК за 1947—1950 гг., стр. 3.
9. В. Н. Рейх, Б. А. Файнберг, Методы технического контроля качества синтетических каучуков и латексов, Госхимиздат, 1951.
10. Л. М. Гиидин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1269, 1947.
11. Л. М. Гиидин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 56, 177, 1947.
12. С. Н. Ушаков, С. П. Миценгендлер, Г. А. Штрайхман, Успехи химии, 19, 265, 1950.
13. С. С. Медведев, М. Ф. Маргаритова и др., Отчет Моск. ин-та тонк. хим. технологии за 1948 г.
14. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
15. T. Alfrey, G. Goldfinger, Chem. Phys., 12, 205, 1944.
16. F. Wall, J. Amer. Chem. Soc., 66, 2050, 1944.
17. И. П. Лосев, Г. Я. Гордон, Ж. прикл. химии, 30, 116, 1957.
18. С. Н. Ушаков, С. П. Миценгендлер, Б. М. Поляцкина, Ж. прикл. химии, 23, 521, 1950.
19. С. Н. Ушаков, Л. Б. Трухманова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 985.

α -METHYLSTYRENE—BUTADIENE COPOLYMERS WITH PREDOMINANT VINYL COMONOMER CONTENT

Ya. N. Prokofiev, M. I. Farberov, V. A. Shadricheva

S u m m a r y

Experimental data on the copolymerization kinetics of α -methylstyrene and butadiene have been presented. It was found that polymerization ceases after consumption of the butadiene and a more precise method of calculating this «polymerization limit» has been proposed. The copolymer composition has been calculated both with the aid of the basic equation as well as of the approximate equation proposed by Soviet authors. The calculations agree satisfactorily with experimental results. The possibility of obtaining α -methylstyrene — butadiene copolymers by the compensation method has been calculated and it has been shown that owing to the predominant low concentration of butadiene in the polymerizing mixture the method is difficult to apply.