

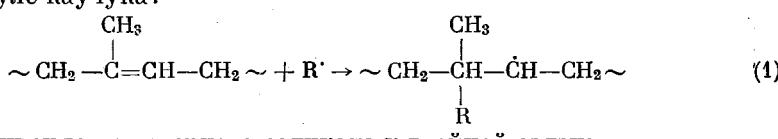
УДК 66.095.26,678(746+76):678-13

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ ПРИВИТЫХ
СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА И КАУЧУКА*Г. С. Колесников, И. А. Ханукаева*

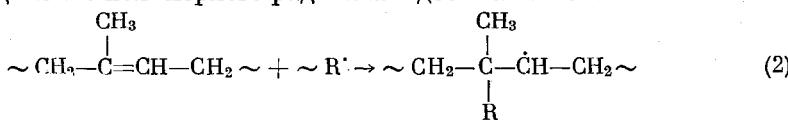
Молекулы натурального и синтетического каучуков содержат достаточно подвижные атомы водорода в группах CH_2 , поэтому можно получить привитые сополимеры на основе каучука реакцией передачи цепи, если инициировать полимеризацию винильного мономера, в котором растворен каучук.

Однако образование привитого сополимера с основными цепями из каучука может происходить не только в результате передачи цепи, но и в результате других реакций.

1. Присоединение радикала, образовавшегося в результате распада инициатора, к двойной связи каучука с образованием свободного радикала в макромолекуле каучука:



2. Присоединение полимерного радикала к двойной связи:



Механизм прививки метилметакрилата к натуральному каучуку был выяснен посредством применения инициаторов, содержащих атомы радиоактивного углерода, при проведении реакции в растворе [1, 2].

Распределение меченых фенильных и бензоильных фрагментов позволило авторам утверждать, что имеют место реакции присоединения радикала инициатора к связи $\text{C}=\text{C}$ каучука и передачи цепи в результате взаимодействия радикала инициатора с группами CH_2 каучука. Было также установлено, что при полимеризации метилметакрилата в присутствии гуттаперчи 35—45 % прививаемых полимерных цепей образуется по реакции (1).

Однако в литературе до сих пор нет сведений о том, какая реакция основная при получении привитых сополимеров из стирола и синтетического бутадиенстирольного каучука: реакция передачи цепи через каучук или присоединение радикалов к двойным связям молекулы каучука. Экспериментальным методом выяснения основной реакции, приводящей к образованию привитого сополимера в этом случае может явиться изучение изменения иенасыщенности в ходе полимеризации и сопоставление его с изменением количества образовавшегося привитого сополимера.

В данной работе проводилось изучение прививки полистирола к бутадиенстирольному каучуку типа Крилен-NS *.

* О синтезе привитых сополимеров стирола и бутадиенстирольного каучука см. также [4].

Полимеризацию проводили в ампулах диаметром 10 м.м., в которые помещали от 5 до 10 вес.% раствора каучука в стироле (от 95 до 90 вес.-%), освобождали этот раствор от растворенного воздуха замораживанием и оттаиванием в вакууме и запаивали. Ампулы помещали в термостат и извлекали их через выбранные интервалы времени. Температуру в термостате поддерживали с точностью $\pm 0,1^\circ$. Извлеченную ампулу быстро охлаждали и вскрывали.

Полимер, в зависимости от цели опыта, либо высушивали до постоянного веса, либо осаждали из раствора его в бензине метанолом.

При изучении изменения непредельности и коэффициента прививки в процессе полимеризации полимер высушивали до постоянного веса в вакууме при 20° . Величина сухого остатка позволяла судить о степени превращения стирола в полимер; одновременно получали образец сополимера, пригодного для дальнейших исследований.

В высушенных пробах сополимера, извлеченных на различных стадиях полимеризации, определяли содержание двойных связей, считая, что все двойные связи относятся только к каучуку*. Следовательно, по изменению ненасыщенности можно судить об изменении содержания двойных связей в каучуке в результате прививки.

Таблица 1

Изменение содержания каучука в продукте реакции в процессе сополимеризации
(Система: стирол — 92 вес. %, каучук — 8 вес. %, 80°)

Опыт, №	Продолжительность полимеризации, часы	Сухой остаток пробы, %	Степень конверсии стирола в полимер, %	Содержание звеньев бутадиена, %		Содержание каучука в продукте реакции, %
				во всей пробе	в пересчете на каучук	
	Исходный каучук	8,13	—	62,8	62,8	100
1	2	9,52	1,39	53,66	62,7	85,4
2	4	10,60	2,47	45,5	59,1	76,7
3	6	12,57	4,44	35,3	54,5	64,7
4	8	13,90	5,77	31,3	53,6	58,4
5	11	16,25	8,12	26,9	53,7	50,0
6	17	20,3	11,87	20,5	50,0	40,6
7	23	21,28	13,13	18,3	48,0	38,2
8	23	26,0	17,87	15,8	50,0	31,3

Из таблицы 1 видно, что при небольших степенях превращения стирола в полистирол происходит взаимодействие радикалов с двойными углерод-углеродными связями каучука и образование макрорадикалов, инициирующих полимеризацию боковых полистирольных ветвей.

Ненасыщенность каучука (т. е. содержание в нем звеньев $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2\sim$) быстро падает, после чего изменяется очень незначительно.

Последнее свидетельствует о том, что на более поздних стадиях реакции прививка боковых ветвей полистирола происходит в основном за счет передачи цепи через полимер; по-видимому, в этой передаче цепи принимают участие и молекулы каучука и боковые ветви уже привитого полистирола.

Привитую полимеризацию стирола к каучуку проводили при 75 и 95° . По ходу полимеризации отбирали пробы реакционной смеси и высушивали их до постоянного веса, как указано выше. В пробах определяли коэффициенты прививки по стиролу** и бутадиену***.

Результаты опытов (рисунок, а и б) указывают на значительное увеличение содержания привитого сополимера в системе при повышении тем-

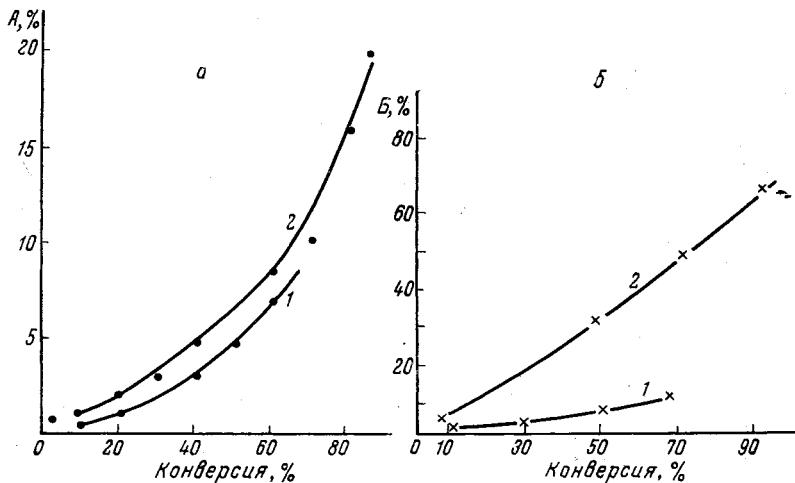
* Определение ненасыщенности проводили действием раствора IBr в четыреххлористом углероде на раствор привитого сополимера в четыреххлористом углероде.

** Отношение количества стирола, содержащегося в нерастворимой части продуктов реакции, к общему количеству стирола, принявшего участие в образовании полимерных продуктов, %.

*** Отношение количества каучука (в пересчете на содержащиеся в нем звенья бутадиена), содержащегося в нерастворимой части продуктов реакции, к общему количеству каучука, взятого для реакции, %.

пературы полимеризации на 20°. Это также свидетельствует о том, что прививка полистирола к каучуку происходит, в основном, за счет реакции передачи цепи, так как эта реакция протекает с большей энергией активации.

Для проверки влияния концентрации каучука в исходном растворе и температуры полимеризации на длину боковых ветвей и молекулярный вес гомополистирола было проведено несколько серий опытов, в которых использовали 5 и 10%-ный растворы каучука в стироле.



Зависимость коэффициента прививки от температуры полимеризации:

а — по стиролу; б — по бутадиену; 1 — 75°; 2 — 95°.

А — коэффициент прививки по стиролу, Б — коэффициент прививки по бутадиену

Из таблицы 2 видно, что повышение концентрации каучука в исходном растворе приводит, как правило, к образованию гомополистирола и привитых ветвей полистирола более высокого молекулярного веса.

Увеличение концентрации инициатора, как и следовало ожидать, всегда приводит к понижению молекулярного веса полистирола и привитых цепей.

Повышение температуры полимеризации, как это обычно наблюдается, приводит к понижению молекулярного веса.

Увеличение молекулярного веса при повышении концентрации каучука связано, по-видимому, с повышением вязкости реакционной системы, что затрудняет реакции обрыва и в меньшей степени сказывается на скорости присоединения мономера к растущим полимерным радикалам. Это хорошо согласуется с результатами, полученными Гладышевым [3].

Таким образом, проведение привитой сополимеризации при выбранной концентрации каучука не позволило нам количественно оценить роль последнего как передатчика цепи. Однако малое изменение ненасыщенности, особенно на поздних стадиях процесса, как это было показано выше, позволяет считать, что прививка полистирольных ветвей к каучуку на разных стадиях процесса протекает несколько различно: в начальной стадии процесса имеет место присоединение радикалов к двойным связям, содержащимся в макромолекуле каучука, и в какой-то мере имеет место передача цепи. На более поздней стадии привитой сополимеризации основным процессом является передача цепи, в которой принимают участие как макромолекулы каучука, так, вероятно, и привитые ветви полистирола.

Меньшее участие двойных связей в процессе образования привитого сополимера можно объяснить экранирующим эффектом уже привитых ветвей полистирола.

На поздней стадии процесса в системе присутствуют главным образом

растущие радикалы полистирола. Концентрация радикалов, образующихся в результате распада инициатора, на этой стадии процесса значительно ниже, чем в начале процесса или вообще может быть равна нулю.

Вследствие вязкости системы растущие макрорадикалы обладают меньшей подвижностью, и вероятность их взаимодействия с двойными связями каучука резко понижается.

Таблица 2
Привитая сополимеризация стирола и каучука Крилен-NS

Содержание каучука в растворе, вес. %	Концентрация перекиси бензоила, вес. %	Продолжительность полимеризации, сек.	Глубина превращения, %	$w \cdot 10^5$, моль/л·сек	[η] (толуол, 25°), дл/г	Мол. вес
75°						
0	0,03	17,4·10 ³	15,90	7,7	0,99	377 000
	0,04	15,6·10 ³	15,35	8,3	0,96	361 000
	0,06	12,01·10 ³	15,62	11,0	0,83	292 000
85°						
0	0,03	9,9·10 ³	15,3	13,0	0,76	258 000
	0,05	8,4·10 ³	15,9	15,9	0,68	219 000
	0,06	7,08·10 ³	15,05	17,9	0,65	206 000
95°						
0	0,03	4,62·10 ³	19,15	34,7	0,64	200 000
	0,04	3,18·10 ³	19,55	51,5	0,61	188 000
	0,05	3,12·10 ³	21,50	57,7	0,60	182 000
75°						
5	0,03	32,1·10 ³	15,05	3,8	1,48	670 000
	0,04	27,78·10 ³	14,85	4,3	1,25	529 000
	0,05	24,84·10 ³	15,48	5,0	1,23	513 000
85°						
5	0,03	14,7·10 ³	15,35	8,3	1,10	436 000
	0,04	10,5·10 ³	15,50	11,7	0,97	367 000
	0,06	6,78·10 ³	15,30	18,0	0,75	252 000
95°						
5	0,03	6,9·10 ³	14,63	16,8	0,90	326 000
	0,04	6,0·10 ³	14,65	19,4	0,81	285 000
	0,06	3,84·10 ³	15,15	31,3	0,73	245 000
75°						
10	0,03	40·10 ³	13,93	2,6	2,02	1 054 000
	0,04	38,4·10 ³	15,12	3,0	1,95	998 000
	0,06	27,9·10 ³	15,77	4,3	1,78	880 000
85°						
10	0,03	24·10 ³	15,23	4,9	0,88	319 000
	0,04	18,3·10 ³	15,85	6,6	0,83	292 000
	0,05	15,06·10 ³	15,53	7,9	0,80	278 000

Следует иметь в виду, что на поздних стадиях процесса, когда инициатор практически исчерпан, имеет место термическая полимеризация стирола.

Выходы

1. Изучено изменение ненасыщенности каучука в процессе реакции прививки. Установлено, что ~85% двойных связей каучука сохраняется и только около 15—20% их расходуется на начальных стадиях процесса, что указывает на протекание прививки в основном за счет реакции передачи цепи с участием метиленовых групп каучука.

2. Определены коэффициенты прививки в процессе полимеризации. Установлено, что при повышении температуры полимеризации увеличива-

ется содержание привитого сополимера в системе. Это также подтверждает, что прививка происходит за счет реакции передачи цепи.

3. Гомополистирол, полученный в присутствии каучука, имеет более высокий молекулярный вес, чем полистирол, полученный при полимеризации чистого стирола. При увеличении концентрации каучука от 5 до 10% происходит дальнейшее повышение молекулярного веса.

Кусковский химический завод
Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
4 I 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Allen, G. A. Auger, C. G. Moore, I. Seaplan, J. Polymer Sci., 36, 55, 1959.
2. G. Auger, C. G. Moore. J. Polymer Sci., 36, 41, 1959.
3. Г. П. Гладышев, Диссертация, 1966.
4. Г. С. Колесников, И. А. Ханукаева, Пласт. массы, 1966, № 11, 3.

STUDY OF MECHANISM OF FORMATION OF GRAFT-COPOLYMERS OF STYRENE AND RUBBER

H. S. Kolesnikov, I. A. Khanukaeva

Summary

By study of unsaturation of butadiene — styrene rubber in course of graft-copolymerization with styrene grafting has been shown to proceed mainly as result of chain transfer through methylene groups of rubber. At higher temperatures the yield of graft-copolymer is increased. Homopolystyrene formed besides the graft-copolymer has higher molecular weight than the one prepared under similar conditions in absence of rubber.