

УДК 66.095.26:678(746+76):678-13

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛУЧЕНИЯ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА И КАУЧУКА

Г. С. Колесников, И. А. Ханукаева

Целью настоящей работы явилось изучение привитой сополимеризации стирола и синтетического бутадиенстирольного каучука типа Крилен-NS в блоке.

Нами был выбран статический метод нахождения кинетического уравнения путем эксперимента, который основан на непосредственном измерении зависимости концентраций от времени и температуры.

Полимеризацию проводили в ампулах диаметром 10 мм. Раствор каучука в стироле освобождали от растворенного в нем воздуха методом замораживания и оттаивания в вакууме (1—2 мм) и запаивали. Ампулы помещали в термостат и извлекали их через выбранные интервалы времени. Извлеченную ампулу быстро охлаждали, вскрывали и в содержимом определяли коэффициент конверсии по содержанию сухого остатка в продукте реакции, молекулярный вес полимера, коэффициент прививки и пр.

Для изучения влияния концентрации каучука на кинетику полимеризации исследовали полимеризацию чистого стирола и растворов каучука в стироле.

Определение порядка реакции и константы скорости реакции. Нами приняты следующие два способа нахождения порядка реакции: 1) по постоянству значения константы скорости реакции, вычисленной для различной продолжительности реакции при данной температуре; 2) определением линейной функции концентрации от времени графическим методом.

Так как термическая полимеризация стирола протекает по первому порядку [1], было принято, что привитая сополимеризация стирола с каучуком также протекает по первому порядку, и константа скорости реакции описывается уравнением:

$$k = \frac{2.303}{t} \lg \frac{100}{100 - x}, \quad (1)$$

где x — степень превращения мономера в полимер, %.

Результаты эксперимента приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что значение k сохраняет удовлетворительное постоянство при подсчете этой величины по первому порядку и, следовательно, термическая привитая сополимеризация стирола и каучука подчиняется законам реакции первого порядка.

На рис. 1 приведены результаты проверки порядка реакции n в случае иницированной полимеризации стирола и сополимеризации стирола с каучуком (инициатор — 0,03 вес. % перекиси бензоила). Из этого рисунка видно, что реакция протекает по первому порядку.

В табл. 2 представлена зависимость константы скорости реакции (по Аррениусу) от концентрации каучука и содержания перекиси бензоила.

Результаты, представленные в табл. 2, показывают, что введение каучука в полимеризационную систему и дальнейшее увеличение его концент-

Таблица 1

Полимеризация 8%-ного раствора каучука в стироле

Продолжительность полимеризации, часы	Глубина конверсии, %	$k \cdot 10^6, \text{сек}^{-1}$	Продолжительность полимеризации, часы	Глубина конверсии, %	$k \cdot 10^6, \text{сек}^{-1}$
75°			90°		
20	5,3	0,76	10	10,6	3,2
30	8,7	0,85	15	15,7	3,2
40	11,8	0,87	20	21,2	3,3
50	14,6	0,88	25	26,7	3,5
62	18,3	0,91			
74	23,1	0,90			
80°			95°		
10	4,71	1,4	10	16,3	5,2
18	8,55	1,4	15	24,5	5,6
34	13,42	1,2	20	33,15	6,3
42	20,85	1,6	25	42,9	7,0

Таблица 2

Константа скорости реакции привитой сополимеризации

Концентрация перекиси бензоила, вес. %	$k \cdot 10^6, \text{сек}^{-1}$								
	стирол			5,3%-ный раствор каучука в стироле			9,85%-ный раствор каучука в стироле		
	75°	85°	95°	75°	85°	95°	75°	85°	95°
0,03	8,3	18,0	48,3	5,02	11,4	23,3	3,6	7,4	15,6
0,04	9,9	18,8	68,4	6,0	15,2	26,8	4,3	9,5	18,6
0,05	10,0	20,8	76,0	6,4	20,4	34,0	5,3	11,1	22,2
0,06	12,6	23,8	—	9,0	24,7	51,8	6,1	13,1	31,9

рации (от 5 до 10%) приводит к заметному понижению константы скорости реакции.

Определение энергии активации. Построением зависимости $\lg k$ от $1/T$ были найдены значения энергии активации при инициированной и термической полимеризации. Как и следовало ожидать, величина энергии активации (E) не зависит от концентрации перекиси бензоила. В то же время оказалось, что энергия активации зависит от концентрации каучука в растворе и понижается с увеличением концентрации каучука (см. табл. 3).

Таблица 3
Зависимость E (ккал/моль) от концентрации каучука

Концентрация перекиси бензоила, вес. %	$E, \text{ккал/моль}$		
	стирол	5,3%-ный раствор каучука в стироле	9,85%-ный раствор каучука в стироле
0,03	21,8	19,6	18,0
0,04	21,0	18,6	17,7
0,05	21,9	20,8	17,7
	$E_{\text{ср}} = 21,8$	$E_{\text{ср}} = 19,5$	$E_{\text{ср}} = 17,8$

На рис. 2 представлена графическая зависимость величины E от концентрации каучука, которая выражается прямой линией.

Определение предэкспоненты. Из уравнения

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (2)$$

легко определить значение A , если известны k и E .

В табл. 4 приведена зависимость величины A от содержания каучука в растворе и от концентрации перекиси бензоила.

При введении в систему каучука и увеличении его концентрации (от 5 до 10%) предэкспонента уменьшается. На рис. 3 приведена графическая зависимость $\lg A$ от концентрации каучука, которая выражается прямой

линейной. Зависимость величины A от концентрации перекиси бензоила также является линейной.

Скорость реакции w . Для выражения брутто-скорости реакции можно использовать уравнения:

$$w = [M] \cdot x / 100 t, \quad (3)$$

$$w = k[M][I]^{1/2}, \quad (4)$$

где x — конверсия стирола, %, $[M]$ — исходная концентрация стирола, моль/л, t — продолжительность полимеризации, сек., $[I]$ — концентрация инициатора, моль/л.

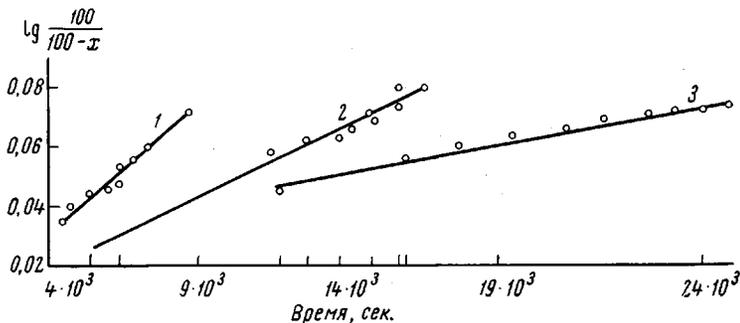


Рис. 1. Зависимость $\lg 100/100 - x$ от времени при иницированной привитой сополимеризации (инициатор — 0,03 вес. % перекиси бензоила, 85°):

1 — блочная полимеризация стирола; 2 — привитая сополимеризация 5,3%-ного раствора каучука Крилен-NS в стироле; 3 — привитая сополимеризация 9,85%-ного раствора каучука Крилен-NS в стироле

Зависимость скорости полимеризации от концентрации каучука и содержания перекиси бензоила, найденная по уравнению (3) для стационарного процесса, представлена в табл. 5.

При введении каучука в систему происходит заметное уменьшение скорости полимеризации. Графическая зависимость скоро-

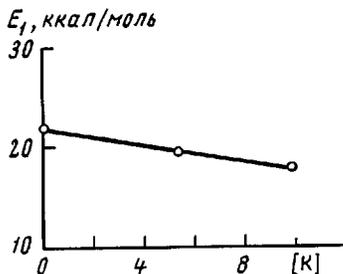


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость энергии активации от концентрации каучука

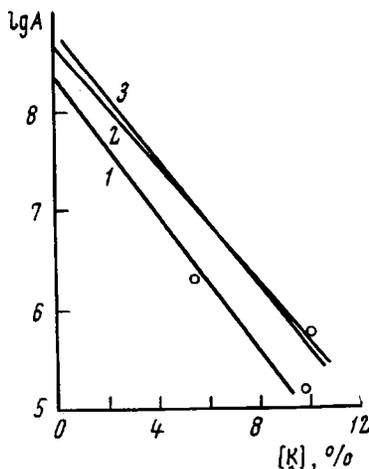


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость предэкспоненты от концентрации каучука при концентрации перекиси бензоила (вес. %): 1 — 0; 2 — 0,03; 3 — 0,04

сти реакции w от концентрации каучука выражается прямой линией (рис. 4).

Построением графиков в координатах $\lg w - \lg [I]$ было найдено, что порядок реакции по инициатору, равный 0,5 при полимеризации стирола, возрастает при полимеризации стирола в присутствии каучука. Это повышение порядка реакции является следствием того, что каучук обладает

слабым ингибирующим действием, как это видно из табл. 4. Наблюдающееся увеличение порядка по инициатору в присутствии веществ, являющихся малоэффективными ингибиторами, объяснено Багдасарьяном [3].

Скорость иницирования $w_{ин}$. Скорость иницирования определяли графическим способом, исходя из уравнений Майо, согласно которому обратная величина коэффициента полимеризации стирола в присутствии каучука (передатчика цепи) будет равна:

$$\frac{1}{P} = C_K \frac{[K]}{[M]} + C_M + Aw,$$

где $A = w_{ин}/w^2$, C_K — константа передачи цепи через каучук, C_M — константа передачи цепи через стирол, $[K]$ — концентрация каучука, *моль/л*, $[M]$ — концентрация стирола, *моль/л*, $w_{ин}$ — скорость иницирования, *мол/л·сек*, w — скорость полимеризации, *моль/л·сек*.

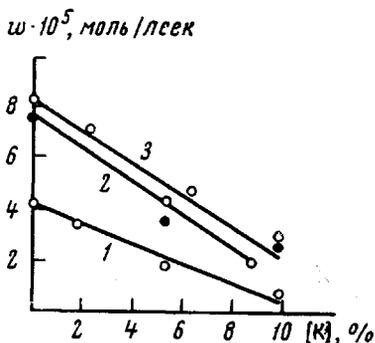


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации от концентрации каучука при концентрации перекиси бензоила (вес. %): 1—0; 2—0,03; 3—0,04. Температура полимеризации 75°

определяли молекулярный вес гомополистирола [2] и подсчитывали коэффициент полимеризации.

По опытным данным подсчитывали скорость полимеризации и строили график зависимости $1/P$ от w ; тангенс угла наклона прямой к оси ординат равен $w_{ин}/w^2$. Зная w и $w_{ин}/w^2$, легко определить $w_{ин}$ и найти $k_{ин}$, так как $k_{ин} = w_{ин}/[I]$, где $[I]$ — концентрация перекиси бензоила, *моль/л*, $k_{ин}$ — константа скорости реакции иницирования.

В табл. 6 и 7 представлены зависимости $w_{ин}$ и $k_{ин}$ от концентрации каучука и содержания перекиси бензоила.

При введении в систему каучука и последующем увеличении его концентрации (от 5 до 10%) значения $w_{ин}$ и $k_{ин}$ резко уменьшаются.

Определение величины $k_p/k_o^{1/2}$. Известно, что

$$\frac{k_p}{k_o^{1/2}} = \frac{w}{[M]w_{ин}^{1/2}} \quad (5)$$

В табл. 8 приведена зависимость величины $k_p/k_o^{1/2}$ от концентрации каучука и содержания перекиси бензоила.

Из табл. 8 видно, что величина $k_p/k_o^{1/2}$ не зависит от концентрации перекиси бензоила.

Определив $k_p/k_o^{1/2}$ и $k_{ин}^{1/2}$, можно найти величину k' , равную их произведению и сопоставить с величиной k , найденной по уравнению (1).

Поскольку $\frac{d[M]}{dt} = w = k'[M][I]^{1/2} = k[M]$,

то $k' = k/[I]^{1/2}$.

Таблица 4

Зависимость A от концентрации каучука и концентрации перекиси бензоила

Концентрация перекиси бензоила, вес. %	A		
	стирол	3,3%-ный раствор каучука в стироле	9,85%-ный раствор каучука в стироле
0,03	10 ^{8,62}	10 ^{6,95}	10 ^{5,72}
0,04	10 ^{8,70}	10 ^{7,04}	10 ^{5,81}
0,05	10 ^{8,74}	10 ^{7,83}	10 ^{5,89}
0,06	—	10 ^{7,93}	10 ^{5,97}

Таблица 5

Скорость полимеризации

[И] · 10 ² , моль/л	Скорость полимеризации $w \cdot 10^5$ моль/л · сек							
	стирол			5,3%-ный раствор каучука в сти- роле		9,85%-ный рас- твор каучука в стироле		
	75°	85°	95°	75°	95°	75°	85°	
0,11	7,7	13,0	34,7	3,8	16,8	2,63	4,9	
0,15	8,3	—	51,5	4,3	19,4	3,02	6,6	
0,18	—	15,9	57,7	5,0	—	—	7,90	
0,22	11,0	17,9	—	—	31,3	4,34	—	

Таблица 6

Скорость иницирования привитой сополимеризации

[И] · 10 ² , моль/л	$w_{ин} \cdot 10^{11}$, моль/л · сек							
	стирол			5,3%-ный раствор каучука в сти- роле		9,85%-ный рас- твор каучука в стироле		
	75°	85°	95°	75°	95°	75°	85°	
0,11	13,4	33,8	—	5,3	9,4	0,8	4,0	
0,15	15,6	—	55,1	7,0	12,4	11,2	7,5	
0,18	—	50,7	69,2	9,4	—	—	10,7	
0,22	27,2	63,9	—	—	32,4	2,31	—	

Таблица 7

Константа скорости реакции иницирования

[И] · 10 ² , моль/л	$K_{ин} \cdot 10^7$							
	стирол			5,3%-ный раствор каучука в сти- роле		9,85%-ный рас- твор каучука в стироле		
	75°	85°	95°	75°	95°	75°	85°	
0,11	1,29	3,0	—	0,4	0,85	0,07	0,37	
0,15	1,04	—	3,8	0,4	0,86	0,07	0,52	
0,18	—	2,8	3,7	0,5	—	—	0,59	
0,22	1,24	2,9	—	—	—	0,11	—	

Таблица 8

Зависимость $k_p/k_o^{1/2}$ от концентрации каучука и концентрации перекиси бензоила

[И] · 10 ² , моль/л	$(k_p/k_o^{1/2}) \cdot 10^2$							
	стирол			5,3%-ный раствор каучука в сти- роле		9,85%-ный рас- твор каучука в стироле		
	75°	85°	95°	75°	95°	75°	85°	
0,11	9,4	10	32,4	7,6	26	13,6	11,8	
0,15	9,3	—	32,6	7,6	26	13,9	11,8	
0,18	—	10	30,0	7,6	—	—	11,9	
0,22	9,3	10	—	—	26	14,0	—	

Сопоставление $k' \cdot 10^4$ и $k/[I]^{1/2}(k'' \cdot 10^4)$

$[I] \cdot 10^2$, моль/л.	Стирол						5,3%-ный раствор каучука в сти- роле				9,85%-ный рас- твор каучука в стироле			
	75°		85°		95°		75°		95°		75°		85°	
	k''	k'	k''	k'	k''	k'	k''	k'	k''	k'	k''	k'	k''	k'
0,11	2,5	3,28	5,43	5,54	14,6	15,5	1,51	1,67	7,03	7,60	1,10	1,20	2,23	2,26
0,15	2,56	2,99	—	—	17,7	20,2	1,55	1,66	6,91	7,65	1,10	1,22	2,46	2,70
0,18	—	—	4,9	5,31	18,0	18,4	1,50	1,74	8,01	—	—	—	2,64	2,90
0,22	2,69	3,27	5,07	5,40	—	—	—	—	11,0	9,98	1,30	1,43	—	—

В табл. 9 дано сопоставление значений k' и $k/[I]^{1/2}$ при различных концентрациях каучука и перекиси бензоила. Из этой таблицы видно, что значения константы скорости полимеризации, найденные различными методами, имеют близкие значения.

Константа скорости полимеризации k' связана линейной зависимостью с концентрацией каучука.

Выводы

Изучена кинетика привитой сополимеризации стирола и каучука Крилен-NS при различных концентрациях каучука и перекиси бензоила.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
27 II 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. G. V. Schulz, E. Husmann, Z. Phys. Chem., 34, 187, 1936.
2. Г. С. Колесников, И. А. Ханукаева, Пласт. массы, 1966, № 11, 3.
3. X. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966, стр. 159.

STUDY OF MECHANISM OF GRAFT-COPOLYMERIZATION OF STYRENE AND RUBBER

H. S. Kolesnikov, I. A. Khanukaeva

Summary

Studying unsaturation of butadienestyrene rubber in course of copolymerization with styrene grafting has been shown to proceed through chain transfer with methylene groups of rubber. Higher temperature brings to higher content of graft-copolymer in the reaction products. Homopolystyrene formed together with the graft-copolymer has higher molecular weight than the one prepared in absence of rubber under similar conditions.