

Это объясняется тем, что радикалы алильного типа, мало активные в реакции роста цепи при атмосферном давлении, с повышением давления все больше принимают участие в реакции роста цепи [9].

Выводы

1. Исследована кинетика полимеризации 3,3-дихлорпропена-1 в массе в присутствии дициклогексилпероксидикарбоната при 30, 40 и 50°. Энергия активации процесса найдена равной 20,6 ккал/моль, предэкспонент — $1,7 \cdot 10^{10}$.

2. Найдено, что порядок реакции относительно концентрации инициатора составляет 1,05, а константа передачи цепи через мономер равна $1 \cdot 10^{-2}$.

3. Полученные результаты объяснены, исходя из представлений о вырожденной передаче цепи. Опыты, проведенные при высоком давлении (до 6000 кГ/см²), подтверждают данное объяснение.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступила в редакцию
28 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Суиран, В. В. Коршак, Н. В. Климентова, Высокомолек. соед., Б9, 377, 1967.
2. Ч. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд-во иностр. лит., 1960.
3. А. Кигманн, Bull. Soc. Chim. France, 1, 860, 1934.
4. В. М. Жулин, М. Г. Гоникберг, В. Н. Загорбилина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1962, 716.
5. R. Trautman, Biochim. et biophys. acta, 28, 417, 1958.
6. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University, N. Y., 1953, p. 317—334.
7. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1965, стр. 28.
8. В. М. Жулин, М. Г. Гоникберг, Р. И. Байкова, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 432.
9. C. Walling, J. Pellon, J. Amer. Chem. Soc., 79, 4782, 1957.

УДК 66.095.26:678(746+762)-13

ИЗУЧЕНИЕ ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА И СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ

И. А. Ханукаева, Г. С. Колесников

Целью настоящей работы явилось сопоставление кинетики прививки стирола к каучуку в зависимости от его природы. Реакцию проводили в блоке, для чего каучук растворяли в стироле.

Для изучения процесса была принята ампульная методика проведения полимеризации [1].

Для исследования были взяты каучуки, представленные в табл. 1.
Константы передачи цепи. В процессе привитой сополимеризации основной реакцией, ответственной за образование привитых сополимеров, является реакция передачи цепи. Количественной оценкой этой реакции является константа передачи цепи через каучук

$$C_k = k_p / k_{tr}, \quad (1)$$

где k_p — константа скорости реакции передачи цепи через каучук; k_{tr} — константа скорости роста цепи.

В настоящей работе константы передачи цепи определяли из уравнения Майо.

При синтезе привитых сополимеров из стирола и каучука передача цепи на ранней стадии процесса происходит в основном в результате передачи цепи через молекулу каучука. В предыдущем сообщении [2] было показано, что константа передачи цепи через мономер в вязкой среде на ранней стадии полимеризации мала и ею можно пренебречь. Тогда обрат-

Таблица 1

Характеристика каучуков

Наименование каучука	Тип каучука	Структура, %			Вязкость по Муни
		1,4-чис	1,4-транс	1,2-	
Крилен-NS	Бутадиенстирольный	—	—	—	50—55
Интен-55 NFA	Полибутадиеновый	38	56	6	55
Интен-35 NFA	То же	38	56	6	35
Карифлекс-Br-11	»	96			

ная величина коэффициента полимеризации полимера, образующегося при полимеризации стирола в присутствии каучука, будет равна:

$$\frac{1}{\bar{P}} = C_K \frac{[K]}{[M]} + Aw, \quad (2)$$

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

Скорость полимеризации при постоянной температуре изменяли, меняя концентрацию перекиси бензоила, не являющуюся передатчиком цепи.

Таблица 2

Зависимость констант передачи цепи от типа каучука
(8%-ные растворы каучуков в стироле)

Каучук	Температура полимеризации, °C	$C_K \cdot 10^4$	Каучук	Температура полимеризации, °C	$C_K \cdot 10^4$
Крилен-NS	75	2,3	Интен-55 NFA	75	4,2
	85	4,9		85	9,6
	95	6,9		95	20,0
			Интен-35 NFA	85	9,3
			Карифлекс-Br-11	85	9,7

При каждой скорости инициирования отбирали пробы с близкой степенью конверсии (не выше 15%) и определяли молекулярный вес гомополистирола, содержащегося в них. По опытным данным подсчитали скорость полимеризации и строили прямую в координатах $1/\bar{P}$ — w . Тогда тангенс угла наклона прямой к оси ординат дал величину $A = w_{ин} / w^2$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, будет равен $C_K = [K] / [M]$. Зная $[K]$ и $[M]$, можно вычислить C_K . Значения C_K в зависимости от типа каучука представлены в табл. 2.

Результаты, представленные в табл. 2, показывают, что прививка стирола к молекулам полибутадиеновых каучуков протекает интенсивнее, чем к молекулам бутадиенстирольного каучука. Прямыми подтверждением

этого положения явилось аналитическое определение коэффициентов прививки в ударопрочных полистиролах, полученных на основе указанных каучуков (см. табл. 3).

Из табл. 3 видно, что реакция прививки стирола к молекулам полибутадиеновых каучуков протекает значительно интенсивнее, чем к бутадиен-

Таблица 3

Влияние природы каучука на коэффициенты прививки в ударопрочном полистироле*

Содержание гель-фракции, %	Коэффициент прививки по бутадиену, %	Коэффициент прививки по стиролу, %	Содержание гель-фракции, %	Коэффициент прививки по бутадиену, %	Коэффициент прививки по стиролу, %
Крилен-NS (8 вес. %)			Интен-55 NFA (8 вес. %)		
11,83	80,97	9,43	32,74	99,6	28,15
13,42	91,30	10,47	34,89	98,61	27,86
14,20	83,10	9,70	41,50	89,98	38,05
16,28	87,9	10,73	39,0	92,58	48,35
			32,26	97,43	38,10
			38,98	99,83	34,77

* Метод определения коэффициентов прививки в ударопрочном полистироле, см. [1].

стирольному каучуку (об этом свидетельствуют величины коэффициентов прививки по стиролу), что, вероятно, объясняется экранирующим действием фенильных радикалов, входящих в цепь бутадиенстирольных каучуков, которые создают стерические затруднения протеканию реакции прививки.

Таблица 4

Зависимость физико-механических свойств ударопрочного полистирола от типа каучука

Удельная ударная вязкость		Прочность при изгибе, $\kappa\text{Г}/\text{см}^2$	Стрела прогиба при изгибе, мм	Содержание остаточного мономера, %
$\kappa\text{Г}\cdot\text{см}/\text{см}^2$	с надрезом $\kappa\text{Г}\cdot\text{см}/\text{см}^2$			
Крилен-NS (8 вес. %)				
55,9	4,8	993	18,7	0,96
50,0	2,8	1007	18,3	1,16
50,9	3,0	808	14,1	1,04
56,1	4,9	634	20,7	1,12
62,5	4,0	676	22,2	—
Интен-55 NFA (8 вес. %)				
69,1	7,5	453	16,5	—
75,5	8,3	495	19,0	—
63,8	9,9	533	20,1	1,12
65,3	5,6	440	21,4	1,43
68,6	5,36	435	20,2	1,04
62,1	5,8	458	22,0	1,24
80,9	6,2	526	19,9	1,14
71,7	5,6	494	19,4	2,34
Интен-55 NFA (6 вес. %)				
48,9	5,1	595	21,9	0,63
59,7	5,0	545	18,4	0,94
68,4	5,2	516	21,8	0,87
52,0	5,7	503	20,9	0,69

Более высокий коэффициент прививки по стиролу приводит к тому, что физико-механические свойства ударопрочного полистирола, полученного на основе каучука Интен-55 NFA, выше, чем физико-механические свойства ударопрочного полистирола, полученного на основе каучука Крилен-NS (см. табл. 4).

В табл. 5 представлены свойства ударопрочного полистирола, полученного в заводском масштабе; эти данные хорошо согласуются со свойствами лабораторных образцов (о коэффициенте прививки в промышленных образцах судили по содержанию гель-фракции).

Таким образом на основании данных, полученных как в лаборатории, так и в производственном масштабе, можно сказать, что природа каучука

Таблица 5

Зависимость физико-механических свойств ударопрочного полистирола от типа каучука

Удельная ударная вязкость с надрезом, $\text{мГ}\cdot\text{см}/\text{см}^2$	Прочность при растяжении, $\text{кГ}/\text{см}^2$	Удлинение при разрыве, %	Теплоустойчивость, $^{\circ}\text{C}$	Содержание мономера, %	Содержание гель-фракции, %
Крилен-NS (6 вес. %)					
4,3	239	34,0	84	0,7	15,1
3,0	328	32,7	84	1,17	16,3
3,2	330	29,3	82	0,62	10,9
5,9	321	32,7	83	0,74	20,4
Интен-55 NFA (6 вес. %)					
6,5	333	30,3	81	0,7	28,1
7,3	333	26,7	82	0,9	17,1
7,7	340	42,7	86	1,0	18,1
8,4	320	37,0	82	1,0	25,2
7,8	334	32,7	79	0,8	22,3

оказывает весьма существенное влияние на протекание реакции прививки, т. е. на количественное содержание фракции привитого сополимера в ударопрочном полистироле. Это в свою очередь приводит к значительному улучшению физико-механических свойств ударопрочного полистирола, полученного на основе полибутадиенового каучука (Интен-55 NFA) по сравнению с ударопрочным полистиролом, полученным на основе бутадиенстирольного каучука (Крилен-NS).

Из приведенных в табл. 1 и 2 данных видно, что изменение содержания 1,4-цис-структуры в исходном каучуке не приводит к изменению константы передачи цепи через каучук.

Выходы

1. Изучено влияние природы каучука на кинетику прививки стирола к каучуку и на физико-механические свойства ударопрочного полистирола.

2. Определены константы передачи цепи через каучук на ранних стадиях полимеризации в зависимости от природы каучука.

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

Поступила в редакцию
3 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

- Г. С. Колесников, И. А. Ханукаева, Пласт. массы, 1966, № 11, 3.
- И. А. Ханукаева, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., А10, 1127, 1968.