

ций компонент катализатора наблюдается увеличение содержания низкомолекулярного продукта, которое в предельном случае составляет около 70% от веса исследуемого образца. На интегральных кривых распределения по составу, представленных в координатах кумулятивный вес фракций — средний состав фракций (рис. 4), наблюдается перегиб, положение которого относительно оси ординат также характеризует увеличение содержания низкомолекулярного продукта. Подобное накопление определенной части продукта в зависимости от условий сополимеризации можно проследить и из кинетических данных (см. таблицу).

Выводы

1. Анализом кинетических кривых сополимеризации этилена и пропилена показано, что каталитическая система VOCl_3 — диэтилалюминийхлорид представляет собой смешанный катализатор, состоящий из двух типов нестабильных, мономолекулярно распадающихся центров.

2. Гипотеза о смешанном характере катализатора VOCl_3 — диэтилалюминийхлорид подтверждена результатами фракционирования сополимеров.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
29 V 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Фирсов, И. Н. Мешкова, Н. Д. Кострова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 8, 1860, 1966.
2. Ю. В. Киссин, И. Т. Попов, Д. М. Лисицын, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Производство шин, резино-технических и асбестотехнических изделий, ЦНИИТНефтехим., 1966, № 7, 22.
3. G. Moraglio, Chim. Ind., 41, 10, 1959.

УДК 678.01:53:678.746

ВЛИЯНИЕ МЕРКАПТАНОВ НА МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИСТИРОЛА

*В. М. Беляев, С. В. Смирнова, Э. Е. Иванова,
В. Ф. Казанская*

В данной работе представлены результаты исследования влияния меркаптанов, имеющих тиольную группу у третичного и первичного углеродных атомов, на молекулярный вес (МВ) и молекулярновесовое распределение (МВР) полистирола, синтезированного в присутствии перекиси бензоила. В литературе отсутствуют сведения по этому вопросу.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служил полистирол, приготовленный блочной полимеризацией в присутствии перекиси бензоила (0,0236 моль/л) и меркаптана (0,0083 моль/л) при $74 \pm 0,1^\circ$.

Стирол перед полимеризацией очищали промывкой NaOH с последующей сушкой и перегонкой. Для работы отбирали фракцию с температурой кипения $31^\circ / 10 \text{ мм}$, $n_{D}^{20} 1,5469$. Чистота перекиси бензоила составляла 99,7%. Меркаптаны очищали перегонкой: для нормального додецилмеркаптана (НДМК) отбирали фракцию с температурой кипения $160-163^\circ / 5-6 \text{ мм}$, $n_{D}^{20} 1,4590$, содержание меркаптановой серы 14,0%.

Третичный додецилмеркаптан (ТДМК) состоял из смеси изомеров (1,1,3,3,5,5-гексаметилгексантанол-1 — 60%). При перегонке отбирали фракцию с температурой кипения $96-97^\circ / 5 \text{ мм}$, $n_{D}^{20} 1,4631$, содержание меркаптановой серы 14,2%. Определение

ние меркаптанов проводили амперометрическим методом, перекись бензоила анализировали иодометрически [1]. Полистирол очищали переосаждением из бензольного раствора метанолом. Вискозиметрические измерения проводили в вискозиметре типа Уббелоде с подвешенным уровнем. Время истечения бензола при 20° равнялось 109,6 сек.

МВР образцов определяли методом седиментации [2] на венгерской ультрацентрифуге G-110, снабженной оптикой Филпота — Свенсона с использованием фазоконтрастной пластины. Для исключения концентрационных эффектов при седиментационных измерениях в качестве растворителя использовали циклогексан [3]. Температуру при измерении поддерживали постоянной в пределах $35 \pm 0,5^\circ$. Скорость вращения ротора 50 000 об/мин.

По литературным данным меркаптаны нормального строения являются более активными переносчиками цепи при радикальной полимеризации винильных мономеров, чем третичные [4, 5]. Однако в присутствии пере-

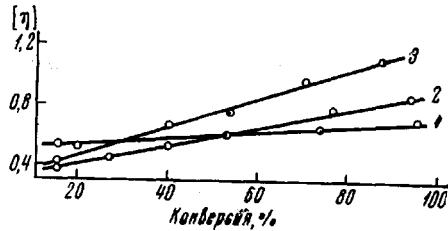


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости полистирола от глубины конверсии:
1 — без добавки меркаптанов; 2 — с ТДМК;
3 — с НДМК

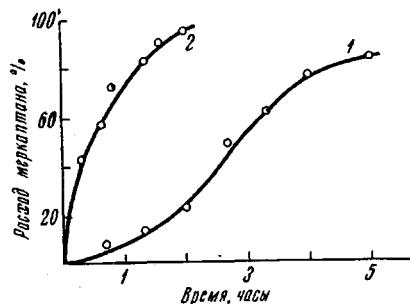


Рис. 2. Кинетика убывания меркаптанов в процессе полимеризации стирола:
1 — для ТДМК; 2 — для НДМК

кисей такое сопоставление не проводилось. На рис. 1 представлена зависимость характеристической вязкости полистирола, синтезированного в присутствии перекиси бензоила с добавкой ТДМК и НДМК от глубины конверсии. При малых конверсиях меркаптаны воздействуют как регуляторы молекулярного веса. По мере увеличения глубины конверсии наблюдается возрастание характеристической вязкости и с добавкой меркаптана приращение характеристической вязкости больше, чем в опытах без меркаптанов. В ряду возрастания характеристической вязкости НДМК наиболее эффективен. Такое воздействие меркаптанов трудно объяснить. Полученные ранее кинетические закономерности полимеризации стирола в присутствии перекиси бензоила и меркаптанов не дают полного объяснения наблюдаемого явления. Было проведено изучение расходования меркаптанов в процессе полимеризации стирола. Результаты представлены на рис. 2, из которого видно, что НДМК расходуется в процессе полимеризации практически полностью уже через 2 часа, т. е. когда глубина конверсии не превышает 20%, в то время как ТДМК исчезает из реакционной среды через 5—6 час. по достижении 40—50% превращения мономера.

Из данных о кинетике расхода меркаптанов и перекиси следовало ожидать, что влияние изучаемых регуляторов на молекулярный вес и МВР будет различно как на начальной, так и конечной стадиях превращения полимера. Исходя из этого, МВР исследовали на полистироле, выделенном при достижении 15—20 и 95—98% конверсии.

На рис. 3 представлены кривые МВР полистирола. Из кривых МВР рассчитаны средневесовые (\bar{M}_w) и среднечисленные (\bar{M}_n) молекулярные веса, приведенные в таблице. В таблице также приведены молекулярные веса (M_η), определенные методом вискозиметрии с использованием кон-

стант уравнения Марка — Куна — Хаувинка, установленных Мейергофом [6]. По отношению \bar{M}_w / \bar{M}_n проведена оценка полидисперсности изучаемых образцов.

Как следует из статистической теории полимеризации [7], устанавливающей общие соотношения между полимеризационным механизмом и

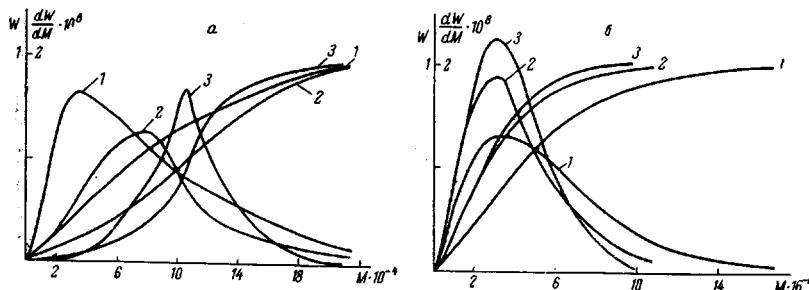


Рис. 3. МВР полистирола, выделенного на низких (15—16%) (а) и глубоких (95—98%) (б) степенях конверсии:

1 — с НДМК; 2 — с ТДМК; 3 — без меркаптана

МВР, по характеру изменения МВР со степенью конверсии и по отношению \bar{M}_w / \bar{M}_n можно сделать выводы относительно механизма полимеризации. Так, анализ кривых МВР показывает, что при полимеризации стирола без регулятора происходит увеличение молекулярного веса с возрастанием степени конверсии, форма кривой при этом изменяется незначительно, что характерно для рекомбинационной функции распределения. Введение меркаптанов приводит к изменению как МВ, так и МВР продукта, причем влияние регуляторов различным образом оказывается на низких и глубоких степенях превращения полимера. Так, на начальной стадии полимеризации введение меркаптанов снижает молекулярный вес продукта, что хорошо согласуется с кинетикой разложения изучаемых меркаптанов.

Значение молекулярных весов полистирола, полученного в присутствии перекиси бензоила и меркаптанов

Полистирол	Конверсия							
	15—20%				99—98%			
	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$M_\eta \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$M_\eta \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n
Без регулятора	105,4	94,7	112,2	1,10	278,0	160,0	169,4	1,74
С НДМК	86,7	41,5	79,4	2,08	452,0	184,0	354,8	2,45
С ТДМК	98,3	58,7	72,4	1,67	299,0	127,0	218,8	2,35

Как показывает анализ МВР, при введении НДМК, который расходуется за очень короткое время, отношение $\bar{M}_n : \bar{M}_w : \bar{M}_z = 41\ 500 : 86\ 700 : 126\ 000 = 1 : 2 : 3$, что соответствует функции распределения Шульца [8] с параметром полидисперсности $K = 0$ (распределение Флори) и указывает на отсутствие рекомбинационного механизма обрыва цепи.

Полистирол с добавкой ТДМК, выделенный на низких степенях конверсии, подчиняется распределению Шульца с положительным дробным K ($K = 2/3$). Это говорит о том, что в данном случае при полимеризации стирола имеет место как рекомбинационный механизм обрыва цепи, так и обрыв цепи за счет регулятора. С увеличением степени конверсии действие регуляторов изменяет свой характер, что приводит к увеличению МВ полистирола по сравнению с полимером, полученным без регулятора.

Наряду с этим происходит изменение полидисперсности продукта $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 2,35; 2,45$, что приводит к отрицательному значению параметра полидисперсности K . Это, по-видимому, связано с уменьшением константы скорости обрыва цепи по мере исчезновения регулятора из реакционной смеси. Возрастание молекулярного веса в процессе полимеризации может быть вызвано расходованием перекиси при взаимодействии с меркаптанами до начала полимеризации, а также результатом значительного расходования меркаптана и перекиси на ранних стадиях процесса полимеризации. Предполагаемые реакции меркаптана и перекиси бензоила должны были бы привести к накоплению в реакционной массе тиильных радикалов. По мере прохождения полимеризации увеличивается вязкость реакционной среды и повышается вероятность отрыва атома водорода от третичного углеродного атома стирольного звена полимера тиильным радикалом, что в свою очередь приведет к появлению разветвленных структур.

Выводы

1. Введение меркаптанов приводит к увеличению полидисперсности полистирола, синтезированного в присутствии перекиси бензоила.
2. На низких степенях конверсии меркаптаны регулируют молекулярный вес полистирола.
3. При полной конверсии стирола с добавкой меркаптанов установлено увеличение МВ по сравнению с полистиролом без регулятора, причем наибольшее увеличение МВ наблюдается в случае использования нормального додецилмеркаптана.

Научно-исследовательский институт
полимеризационных пластиков

Поступила в редакцию
29 V 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Баландина, Д. Б. Гурвиц и др., Анализ полимеризационных пластмасс, изд-во «Химия», 1965.
2. С. Я. Френкель, Успехи физ. наук, 53, 164, 1954.
3. Н. C antow, Makromolek. Chem., 30, 169, 1959.
4. C. Walling, J. Amer. Chem. Soc., 70, 2561, 1948.
5. R. A. Gregg, D. M. Alderman, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 70, 3740, 1948.
6. G. Meylethef, Z. phys. Chem., 4, 336, 1955.
7. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1965.
8. G. V. Schulz, Z. phys. Chem., 43, 25, 1939.