УДК 541.64 : 539.107 : 547(398+538.141)

# ПОЛИДИСПЕРСНОСТЬ И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА С АКРИЛОНИТРИЛОМ

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

Сополимеры стирола с акрилонитрилом (АН) представляют большой практический интерес и являются объектами всестороннего изучения многих авторов. Наибольший интерес представляет изучение молекулярного веса и полидисперсности сополимеров, которые во многих случаях определяют свойства сополимера (перерабатываемость и др.).

В данной работе исследовано влияние меркаптанов, содержащих 12 углеродных атомов и различающихся положением сульфгидрильной группы, на молекулярный вес и полидисперсность сополимеров азеотропного состава, получающихся при сополимеризации стирола с АН, инициируемой перекисями. Стирол и АН в силу своей химической природы по-разному относятся к меркаптанам [1]; кроме того, в исследуемой системе инициирование осуществляется в присутствии перекисей лаурила и бензоила, ведущих себя различно в процессе радикальной полимеризации стирола при высоких конверсиях [2].

## Экспериментальная часть

Стирол и АН использовали свежеперегнанными, с содержанием основного вещества 99,8 и 99,5% соответственно. Чистота перекиси бензоила (ПБ) составляла 99,8%, перекиси лаурила (ПЛ) — 97,7%. Меркаптаны очищали перегонкой. Чистота нормального додецилмеркаптана (НДМК) составляла 98,05%, $n_D^{20}$ 1,4600, третичного додецилмеркаптана (ТДМК) — 98,8% $n_D^{20}$ 1,4658.

Сополимеризацию азеотропного состава смеси стирола и АН (38,3 мол.% АН) проводили в массе в присутствии ПБ ($2{,}36 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*) при 74 ± 01° и ПЛ ($2{,}35 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*) при 64 ± 0,1°. Сополимеры стирола с АН (СН) выделяли двукратным переосаждением метанолом из раствора в дихлорэтане при достижении 15 и 98% конверсии.

Молекулярный вес сополимера определяли вискозиметрически в метилэтилкетоне (МЭК) при 30° [3]. Измерения проводили в вискозиметре типа Уббелоде с подвешенным уровнем. Время истечения МЭК при 30° составляло 68,3 сек. Полидисперсность сополимера исследовали методом седиментации на ультрацентрифуге Г-110 (фирма МОМ, Венгрия). Измерения проводили в МЭК при 20 ± 0,5°. Скорость вращения ротора 42837 *об/мин* (130 000 *g*). Исключение концентрационных эффектов проводили путем экстраполяции кривых распределения по коэффициентам седиментации, полученных при конечных концентрациях, к нулевой концентрации.

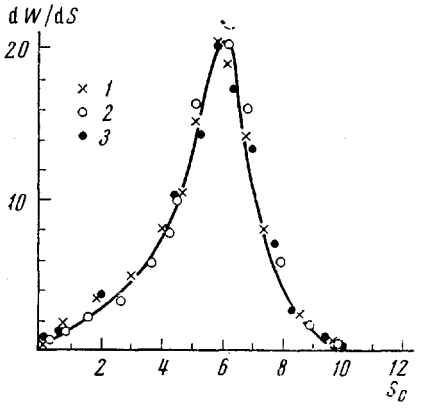


Рис. 1. Ненормированное распределение по коэффициентам седиментации $S$ азеотропного сополимера стирола с АН

Интервалы съемки диаграмм, сек: 1 — 3000, 2 — 4200; $w$ — 43 000 *об/мин*

На рис. 1 представлено типичное распределение по коэффициентам седиментации сополимера СН. Видно, что не наблюдается заметного искажения распределения по коэффициентам седиментации со временем, что позволило в дальнейшем пренебречь влиянием эффекта диффузии и гидростатического сжатия на распределение по коэффициентам седиментации. Обычно считают, что азеотропный сополимер однороден по составу [3].

Как было показано ранее [4], при исследовании однородных по составу сополимеров искажение седиментационных графиков, вызванное различием показателей преломления компонентов, сополимера, отсутствует, что позволило сравнить распределение по коэффициентам седиментации при оценке полидисперсности изучаемых сополимеров.

## Результаты и их обсуждение

В таблице представлены результаты вискозиметрических и седиментационных измерений сополимеров, полученных при сополимеризации реакционной смеси азеотропного состава, содержащей 38,3 мол.% АН. Температура сополимеризации была выбрана специально поставленными опытами так, чтобы скорость сополимеризации в начальной стадии процесса в присутствии ПБ и ПЛ была одинаковой. Как видно из таблицы, сополимеры, полученные в присутствии ПБ и ПЛ, на начальной стадии имеют

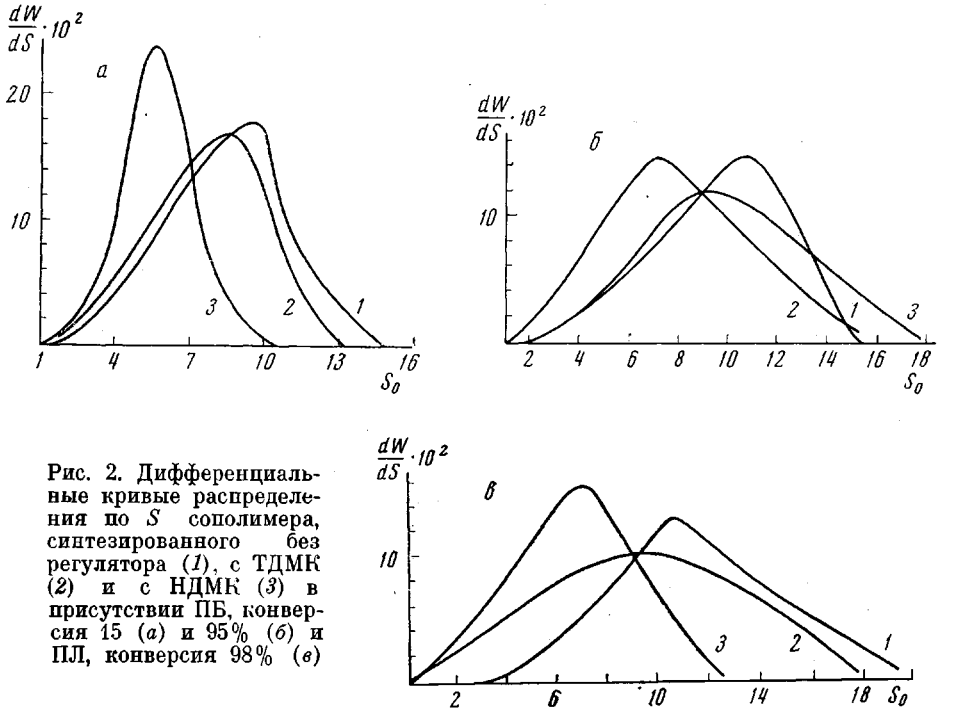


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения по $S$ сополимера, синтезированного без регулятора (*1*), с ТДМК (*2*) и с НДМК (*3*) в присутствии ПБ, конверсия 15 (*а*) и 95% (*б*) и ПЛ, конверсия 98% (*в*)

близкие молекулярные веса. Для сополимеров, полученных с добавкой меркаптанов, на низких конверсиях наблюдается снижение молекулярного веса, причем наибольшее снижение дает введение НДМК.

Седиментационные измерения, проведенные на тех же образцах сополимера, согласуются с результатами вискозиметрических данных. На рис. 2, *а* представлены кривые распределения по коэффициентам седиментации сополимера, выделенного на низкой степени конверсии. Как видно из таблицы и рис. 2, *а*, для сополимера СН, выделенного при конверсии 15%, наибольшее снижение молекулярного веса происходит с НДМК.

Различное влияние меркаптанов на низкой степени конверсии согласуется с кинетикой их расхода в процессе полимеризации стирола: расход НДМК в течение 1 часа достигает 60%, в то время как ТДМК на этой стадии расходуется всего 5—10% [5]. Это приводит к заметному снижению молекулярного веса и уменьшению полидисперсности сополимера при полимеризации с НДМК.

На глубоких конверсиях с добавкой НДМК наблюдается возрастание молекулярного веса (рис. 2, *б*, таблица) и $M_\eta$ выше, чем у сополимера, по-

лученного без меркаптана. ТДМК расходуется в процессе сополимеризации постепенно, и его регулирующее действие проявляется на высоких конверсиях. Природа перекиси не сказывается существенным образом в начальной стадии процесса сополимеризации. На глубоких конверсиях в силу протекания вторичных процессов наблюдается повышение молекулярного веса в присутствии ПЛ (таблица). Зависимость подобного рода была всесторонне изучена при полимеризации стирола [2]. Наличие в исследуемой системе АН, как показали наши результаты, не повлияло на закономерности, установленные для полимеризации стирола в присутствии ПБ и ПЛ.

**Значения молекулярного веса и коэффициентов седиментации сополимера СН**

| Инициатор | Сополимер | Конверсия, % | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 15 | | | 98 | | |
| | | $[\eta]$, *дл/г* | $M_\eta \cdot 10^{-3}$ | $S_0$, *ед. свед-берга* | $[\eta]$, *дл/г* | $M_\eta \cdot 10^{-3}$ | $S_0$, *ед. свед-берга* |
| ПБ | — | 0,84 | 275,4 | 8,05 | 0,98 | 353,2 | 9,87 |
| | ТДМК | 0,6 | 158,0 | 7,58 | 0,85 | 275,5 | 7,23 |
| | НДМК | 0,4 | 82,0 | 5,77 | 1,15 | 436,8 | 10,26 |
| ПЛ | — | 0,77 | 237,0 | — | 1,74 | 892,0 | 12,54 |
| | ТДМК | 0,57 | 144,5 | — | 0,76 | 229,0 | 7,35 |
| | НДМК | 0,35 | 64,8 | — | 1,49 | 692,0 | 10,65 |

На рис. 2, *б*, *в* представлены дифференциальные кривые распределения по коэффициентам седиментации полимера, выделенного на глубоких конверсиях. Видно, что сополимер, полученный в присутствии НДМК, имеет достаточно широкое МВР, поскольку НДМК энергично расходуется на ранних стадиях сополимеризации [5]. Введение ТДМК, действующего на всех стадиях процесса, позволяет получить сополимер с наиболее узким МВР. Таким образом, применяя соответствующие перекиси и регуляторы, можно получить сополимер с различной степенью полидисперсности и различного молекулярного веса.

## Выводы

1. Изучены молекулярные веса и полидисперсность сополимеров стирола с акрилонитрилом азеотропного состава, синтезированных в присутствии перекисей бензоила и лаурила, нормального додецилмеркаптана (НДМК) и трет.додецилмеркаптана (ТДМК).

2. На низких конверсиях НДМК позволяет получить низкомолекулярные сополимеры с узким распределением; ТДМК — фактически не оказывает влияния на молекулярный вес сополимера.

3. При полном превращении мономеров характер воздействия регуляторов одинаков независимо от применяемых перекисей; наиболее эффективным регулятором молекулярного веса на высокой степени конверсии является ТДМК.

Научно-производственное объединение
«Пластполимер»
Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
7 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Walling, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 2561, 1948.
2. С. С. Иванчев, В. И. Галибей, А. И. Юрженко, Высокомолек. соед., **7**, 74, 1965.
3. Y. Shimura, S. Mita, H. Kambe, J. Polymer Letters, **B2**, 403, 1964.
4. В. М. Беляев, В. П. Будтов, Н. В. Даниэль, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., **А14**, 2335, 1972.
5. В. Ф. Казанская, В. М. Беляев, С. В. Смирнова, Э. Е. Иванова, Высокомолек. соед., **Б11**, 489, 1969.