

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:547 (538.141+253.4)

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В ИЗОПЕНТАНЕ
В ПРИСУТСТВИИ *n*-БУТИЛЛИТИЯ

В. С. Глуховской, Е. С. Кретинина, Ф. П. Афанасов

В связи с разработкой промышленного способа получения ПС на литийорганических катализаторах в среде алифатических углеводородов становится необходимым изучение кинетики полимеризации стирола [1]. В литературе имеются лишь патентные данные о полимеризации стирола в алифатических растворителях в присутствии литийорганических соединений [2].

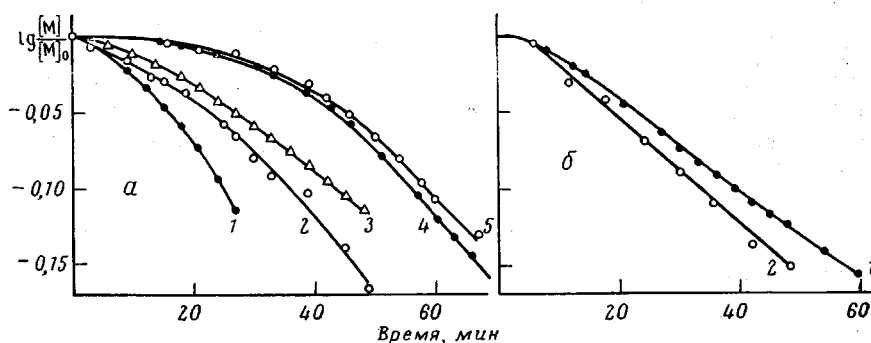


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации стирола в зависимости:

а — от количества полиизопрена: 1 — 0; 2 — 0,58; 3 — 2,5; 4 — 0,9; 5 — 2,4 вес.%; $M \cdot 10^3$ (полиизопрен) — 320 (2, 3) и 1100 (4, 5); б — от суспендирующей добавки: 1 — полиизопрен; 2 — полибутадиен (24%; $[n-C_4H_9Li] = 1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л); $[M]$, $[M]_0$ — текущая и начальная концентрации мономера

В данной работе представлены результаты по полимеризации стирола в изопентане в присутствии *n*-бутиллития и суспендирующих агентов — полиизопрена и полибутадиена.

Кинетику полимеризации стирола изучали dilatометрически. Растворитель и мономер сушили активированной окисью алюминия и перегоняли в вакууме над дилитийполидивинилом, а стирол дополнительно очищали флуорениллитием. Все операции по дозировке мономера, растворителя, катализатора, раствора полидиена и по заполнению dilatометров проводили в цельнопаяной системе в вакууме (10^{-4} тор). *n*-Бутиллитий в виде раствора известной концентрации расфасовывали в вакууме в тонкостенные стеклянные шарики. Полиизопрен и полидивинил получали полимеризацией изопрена и дивинила в присутствии бутиллития в отдельных ампулах. В мернике готовили смесь стирол — изопентан с заданным количеством полидиена, после чего дозировали в dilatометры, смешивали с катализатором и проводили полимеризацию стирола при перемешивании с помощью магнитной мешалки, концентрация стирола в изопентане — 50 вес.%.

При полимеризации стирола в изопентане в присутствии *n*-бутиллития после достижения 7%-ной конверсии образовавшийся ПС выпадает из смеси стирол — изопентан, что отмечается по появлению мути в реак-

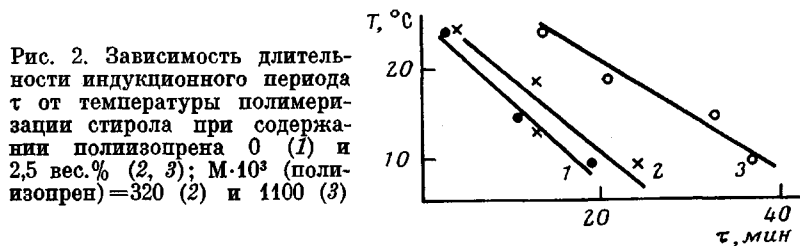
Таблица 1

Полимеризация стирола в изопентане в присутствии *n*-бутиллития
(Концентрация стирола 50 вес.%)

Суспендирующий агент	Количество каучука, %	$M_v \cdot 10^{-3}$ каучука	T, °C	$k \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$	E, ккал/моль	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$ полистирола
Полиизопрен	0	320	9,5	2,1	19,2	59
			14,5	2,8		63
			18,5	3,5		56
	0,58	—	24,0	13,0	—	57
			14,5	2,4		57
			18,5	3,9		65
	2,5	—	24,0	14,2	25,6	40
			9,5	0,84		80
			14,5	1,2		68
	0,9	1100	18,5	2,2	23,7	68
			24,0	7,4		60
			9,5	0,74		74
	2,4	—	14,5	1,66	18,7	60
			18,5	2,1		80
			9,5	0,65		58
14,5			1,15	60		
18,5			1,65	74		
24,0			3,4	26		
Полибутадиен	1,7	160	9,5	0,26	19,19	320
			14,5	0,44		230
			18,0	0,69		260
			24,0	1,38		240
			18,0	0,69		260

* Здесь и в табл. 2 кажущаяся константа скорости включает в себя концентрацию катализатора.

ционной массе. По мере возрастания конверсии мономера содержание твердой фазы, которой является «живущий» ПС, нарастает. Мелкодисперсные частицы полимера агрегируют в крупные куски, которые прилипают на стенки dilatометра. При этом перемешивание оказывается невозможным. Аналогичная картина наблюдается и при использовании более эффективного перемешивания в аппарате с пропеллерной мешалкой (120 об/мин).



Для предотвращения слипания частиц ПС, образующихся при полимеризации, к исходной смеси изопентан — стирол добавляют полидиены или сополимеры полидиенов со стиролом, которые растворимы в исходной смеси стирол — изопентан [2].

Минимальное количество, необходимое для получения ПС в виде частиц размером 4–120 мкм, которые не слипаются при проведении полимеризации с перемешиванием, равно 0,35 вес. % полиизопрена по отношению к стиролу. С увеличением количества полидиена размеры частиц полимера уменьшаются (<4 мкм), а стабильность образующейся суспензии значительно возрастает.

При увеличении содержания полиизопрена в реакционной смеси изопентан — стирол наблюдается уменьшение скорости полимеризации (рис. 1, а) и появляется индукционный период.

Увеличение молекулярной массы полиизопрена, применяемого в качестве суспендирующего агента, приводит к возрастанию индукционного периода, за который принимается время от введения катализатора до начала прямолинейного участка на кривой зависимости $\lg [M]/[M]_0$ — время. При этом индукционный период возрастает с понижением температуры реакции (рис. 2), хотя скорость полимеризации изменяется мало (табл. 1).

Таблица 2

Полимеризация стирола в присутствии полиизопрена
(Содержание каучука — 1 вес. % с $M_v=1\ 100\ 000$)

Т, °С	$[n-C_4H_9Li] \cdot 10^3$, моль/л	$k \cdot 10^4$, сек ⁻¹	Е, ккал/моль	$M \cdot 10^{-3}$ (теорет.)	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	Выход ПС, %
9,5	0,6	0,25	16,0	550	830/360	95
18,5	0,68	0,55		480	500	92
24,0	1,1	1,09		390	280/120	93
18,5	0,48	0,25		800	1200/670	94

* ММ полистирола в виде крупных частиц с диаметром 0,4—0,8 (в числителе) и 0,02—0,08 м (в знаменателе).

Таблица 3

Зависимость молекулярно-массовых характеристик полистирола от суспендирующего агента

Суспендирующий агент	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Суспендирующий агент	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n
Полиизопрен	80	3,07	Полибутадиен	570	1,21
	300	2,62			
	390	2,48			
	800	2,23			
			1490	1,17	
				1,12	

В условиях реакции полимеризации стирола металлизирование полиизопрена *n*-бутиллитием с последующим образованием привитого блок-сополимера практически не происходит, о чем свидетельствует постоянное количество полиизопрена в исходной смеси стирол — изопентан и после полной конверсии стирола. В процессе полимеризации ПС образуется в виде сферических частиц, различных по величине и молекулярной массе. В процессе полимеризации наблюдается образование полимера в виде крупных частиц с диаметром 0,4—0,8 м, а по мере исчерпывания стирола происходит накопление порошкообразного полимера с диаметром частиц 0,02—0,1 м. С увеличением концентрации катализатора и скорости перемешивания размер частиц уменьшается, а с повышением температуры реакции полимеризации стирола количество крупных частиц по отношению к порошкообразному возрастает.

Оказалось, что для одного и того же образца ММ полистирола в крупных частицах значительно выше, чем в порошкообразных (табл. 2). Очевидно, широко ММР полистирола можно объяснить неоднородностью образовавшихся частиц ПС по размерам и различием их ММ. При использовании полибутадиена в качестве суспендирующей добавки, который в отличие от полиизопрена нерастворим в изопентане, наблюдается образование ПС в виде мелкодисперсного однородного по размеру частиц порошка. В этом случае ММР оказывается более узким, чем для ПС, полученного при полимеризации стирола с добавлением полиизопрена (табл. 3).

В то же время, применение полибутадиена в качестве суспендирующей добавки вместо полиизопрена мало влияет на изменение скорости полимеризации стирола (рис. 1, б).

Воронежский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
7 I 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Глуховской, Ф. П. Афанасов, В. В. Поляков, О. В. Проняева, А. П. Гаршин, В. Б. Григорьев, А. Г. Хлопотунов, Е. М. Борзенко, Пласт. массы, 1975, № 8, 18.
2. Пат. США 3402160, 1967; РЖХим, 1969, 22С233П.

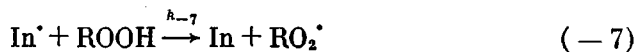
УДК 541.64:542.976

ДЕЙСТВИЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИЯХ СПИВКИ И ДЕСТРУКЦИИ РАСПЛАВЛЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

В. В. Федорова, В. В. Харитонов

Ранее предложена методика оперативной комплексной оценки эффективности действия стабилизаторов с использованием модельной реакции окисления расплавленного ПЭ высокого давления (ПЭВД) [1]. В основе методики лежит система кинетических параметров, количественно характеризующих действие стабилизаторов в наиболее важных реакциях, одновременно протекающих в ингибированном окислении. Существенный недостаток методики заключается в том, что остается неизвестной связь между эффективностью действия стабилизаторов в реакциях окисления и реакциях, приводящих к сшивке и разрыву связей С—С углеродного скелета макромолекул.

Цель настоящей работы — сопоставление эффективности действия двух ингибиторов (In) в реакциях окисления полимера с их эффективностью в процессах деструкции и сшивки макромолекул. В качестве модельной мы выбрали реакцию инициированного окисления расплавленного ПЭВД с $M=2000$, свойства и механизм окисления которого описаны в работе [1]. Среди реакций, одновременно протекающих при ингибированном окислении ПЭВД, наиболее сильно понижает эффективность антиоксидантов реакция продолжения цепи при взаимодействии ингибиторного радикала $In\cdot$ с гидроперекисью



Радикалы $In\cdot$ ароматических аминов, как правило, значительно активнее $In\cdot$, образующихся из ароматических фенолов. Поэтому антиокислительная активность фенил-β-нафтиламина в ПЭВД, содержащем гидроперекись, резко падает, а активность 2,4,6-три-трет.бутилфенола остается примерно на уровне его активности в полимере без перекиси [2].

Чтобы выявить влияние реакции (-7) на эффективность ингибиторов в процессах деструкции и сшивки, исследование проводили параллельно с фенил-β-нафтиламином (амин) и 2,2'-метил-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенолом) (фенол). Опыты проводили при 120° и известной, задаваемой с помощью инициатора — перекиси кумила — скорости инициирования. В реактор загружали 5 г полимера, после прогрева вводили инициатор. При изучении сшивки через расплавленный ПЭ барботировали аргон, а при исследовании деструкции — кислород. По ходу опытов производили отборы проб, в которых вискозиметрически определяли характеристическую вязкость $[\eta]$.