

УДК 541.64 : 547(538.141+39)

ИЗУЧЕНИЕ СТАДИИ ОБРЫВА ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
СТИРОЛА С АКРИЛОНИТРИЛОМ

*Кучер Р. В., Анисимова Л. Н., Зайцев Ю. С.,  
Лачинов М. Б., Зубов В. П.*

Исследована стадия обрыва при сополимеризации стирола с акрилонитрилом. Методом врачающегося сектора измерены средние времена жизни радикалов при различных соотношениях мономеров. На основании результатов секторных измерений и экспериментальных значений скорости инициирования определены эффективные константы скорости обрыва в системе. Из уравнений Уоллинга и Норта рассчитаны значения константы Мелвилла  $\Phi$  и константы обрыва соответственно. Показано, что обрыв в изученной системе контролируется диффузией уже на малых глубинах превращения и константа скорости обрыва зависит от состава смеси мономеров.

Механизм реакции обрыва цепи в radicalной полимеризации до сих пор окончательно не выяснен. Мелвиллом [1] и Уоллингом [2] была выдвинута идея о существовании кинетически контролируемой реакции перекрестного обрыва, константа скорости которой может быть больше средне-геометрического констант обрыва при гомополимеризации соответствующих мономеров, т. е.  $k_{012} = \Phi \cdot (k_{011} \cdot k_{022})^{0.5}$ , где  $\Phi \geq 1$ . Наблюдаемое в некоторых системах изменение константы Мелвилла  $\Phi$  от состава мономерной смеси было объяснено [3] влиянием предпоследнего звена в реакции обрыва цепи. Авторы работ [4—6] отклонили идею кинетического контроля и высказали точку зрения о важности диффузионного фактора в реакциях обрыва цепи при сополимеризации. Последние исследования по кинетике сополимеризации стирола с акрилонитрилом были проведены авторами [7], которые отмечают, что для описания стадии обрыва необходимо использовать более сложное уравнение с двумя или несколькими регулируемыми параметрами.

В настоящей работе поставлена задача экспериментального изучения стадии обрыва при сополимеризации на примере системы стирол — акрилонитрил и сопоставления полученных данных с результатами расчета параметров, характеризующих стадию обрыва цепи, по уравнениям, соответствующим кинетическому и диффузионному механизмам обрыва.

Стирол (Ст) и акрилонитрил (АН) очищали от ингибитора по общепринятой методике [8] и использовали свежеперегнанными с содержанием основного вещества 99,5 и 99,8% соответственно. Перекись бензоила (ПБ) и ДАК очищали по методике [9], содержание основного вещества составляло 99,1 и 98,3% соответственно. Ингибитор — *n*-бензохинон — очищали многократной возгонкой.

Кинетику сополимеризации изучали дилатометрическим методом на начальных стадиях превращения (~10%). Скорость инициирования процесса определяли методом ингибиторов [10], используя с этой целью *n*-бензохинон, стехиометрический коэффициент которого при малых концентрациях равен двум [10]. В предварительных опытах было показано, что при использовании *n*-бензохинона на кинетической кривой появляется индукционный период, продолжительность которого пропорциональна начальной концентрации ингибитора, а скорость сополимеризации после окончания периода ингибиции равна скорости процесса в отсутствие ингибитора (рис. 1).

т. е. *n*-бензохинон отвечает всем требованиям, предъявляемым к сильным ингибиторам.

Среднее время жизни радикалов измеряли методом врачающегося сектора. Методика секторных измерений описана в работах [11, 12]; применение ее к сополимеризующимся системам проанализировано авторами [13]. Для вращения дисков использовали моторы Уоррена, период освещения равнялся периоду затемнения.

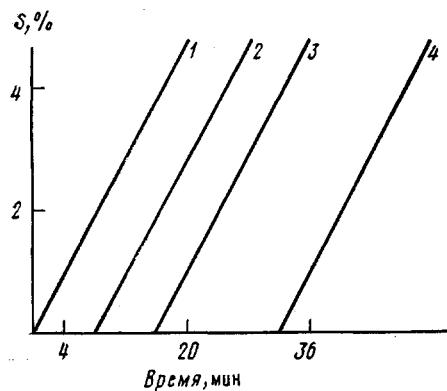


Рис. 1. Зависимость глубины превращения  $S$  от времени при сополимеризации Ст : АН (50 : 50, мол.%) 75°,  $[n\text{-бензохинон}] \cdot 10^{-4}$  моль/моль смеси мономеров: 1 - 0,0; 2 - 0,5; 3 - 1,0; 4 - 2,0. Здесь и на рис. 3 и 4  $[ДАК] = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/моль смеси мономеров

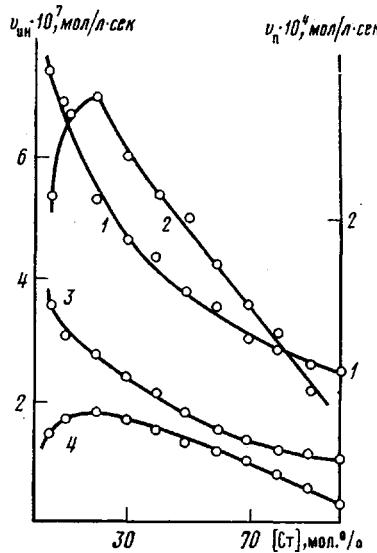


Рис. 2. Зависимость скорости сополимеризации (2, 4) и скорости инициирования (1, 3) от состава исходной мономерной смеси при сополимеризации Ст с АН в присутствии  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/моль смеси мономеров ПБ (3, 4) и  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/моль смеси мономеров ДАК (1, 2) при 60°

Среднюю степень полимеризации определяли, исходя из значений характеристической вязкости растворов сополимеров в метилэтилкетоне при температуре  $30 \pm 0,05^\circ$ ; величины  $K$  и  $\alpha$  взяты из работы [14].

На рис. 2 представлена зависимость скорости инициирования и скорости сополимеризации от состава исходной мономерной смеси. Скорость инициирования ДАК описывается уравнением Аррениуса, полученным в интервале температур  $60-75^\circ$

$$v_{\text{ин}} = A \cdot e^{-28050/RT} [c], \quad (1)$$

где предэкспонент  $A$  зависит от состава исходной мономерной смеси.

Ст, мол. %	10	20	30	40	50	60	70	80	90
$A \cdot 10^{12}$	1,84	1,41	1,23	1,18	1,02	0,96	0,81	0,76	0,63

По уравнению (1) рассчитали скорость инициирования для температуры  $20^\circ$  (рис. 3), при которой проводили измерения методом врачающегося сектора. Скорость фотоинициирования определяли по методу сравнения. Предполагая, что значения констант скоростей элементарных реакций полимеризации при определенной температуре и глубине превращения не зависят от способа инициирования, имеем

$$v_{\text{ин}}^\Phi = v_{\text{ин}}^T (v^\Phi/v^T)^2,$$

где  $v_{\text{ин}}^\Phi$  и  $v_{\text{ин}}^T$  — скорости инициирования фото- и термолитополимеризации соответственно,  $v^\Phi$  и  $v^T$  — скорости фото- и термолитополимеризации соответственно.

С использованием значений средних времен жизни радикалов при различных соотношениях Ст:АН в смеси и соответствующих значений скоростей инициирования были рассчитаны величины констант скорости реакции обрыва цепи (таблица, рис. 4). Согласно приведенным экспериментальным данным, константа скорости обрыва монотонно уменьшается с ростом содержания стирола в исходной смеси, а следовательно, и в сополимере. Следует отметить, что значение  $k_0$  для полимеризации стирола, определенное экспериментально, хорошо согласуется с имеющимися литературными данными [15].

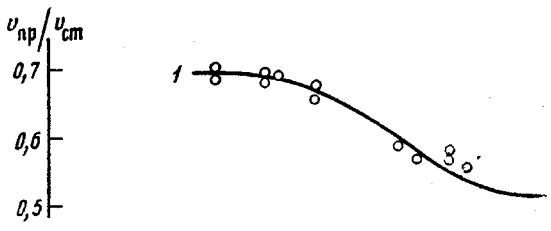


Рис. 3. Зависимость скорости инициирования от состава исходной смеси Ст - АН при 20°

Рис. 4. Результаты секторных измерений для системы Ст:АН, мол. %: 1 - 100 : 0, 2 - 70 : 30, 3 - 50 : 50, 4 - 20 : 80; 20°,  $\lambda = 365 \text{ мкм}$ ,  $v_{\text{пр}}$  - скорость сополимеризации при прерывистом освещении с временем освещения  $T_{\text{осв}}$ ,  $v_{\text{ст}}$  - скорость сополимеризации при постоянном освещении

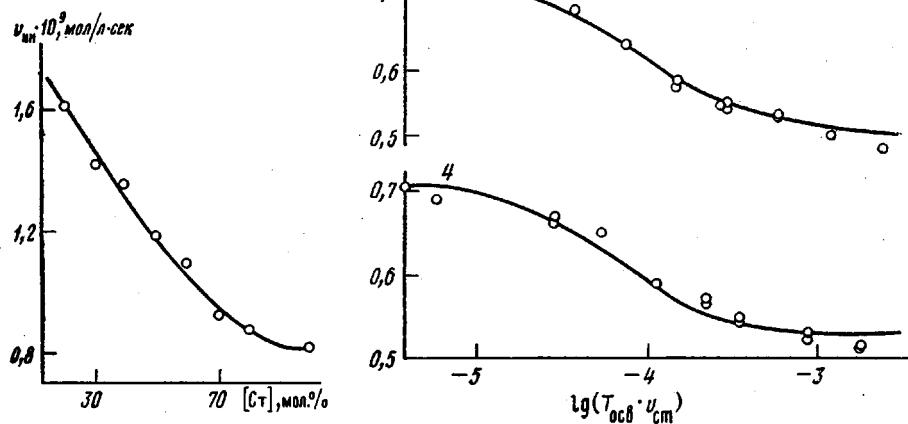


Рис. 3

Рис. 4

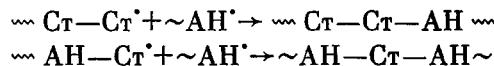
Полученные кинетические данные позволяют также рассчитать параметры реакции обрыва в исследуемой системе с использованием уравнений, выведенных в предположении о различных механизмах обрыва цепи при сополимеризации. По уравнению, предложенному Уоллингом, которое основано на допущении кинетического контроля реакции обрыва цепи

$$v = \frac{(r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]^2) \cdot v_{\text{ст}}^{1/2}}{(r_1^2 \delta_1^2 [M_1]^2 + 2\Phi \delta_1 \delta_2 r_1 r_2 [M_1][M_2] + r_2^2 \delta_2^2 [M_2]^2)^{1/2}}, \quad (2)$$

где  $[M_i]$  — концентрация  $i$ -того мономера,  $\delta_i = (k_{\text{об}}/k_{ii}^2)^{1/2}$ ,  $k_{ii}$  и  $k_{\text{об}}$  — константы скоростей реакции роста и обрыва цепи для  $i$ -того мономера, можно рассчитать константу скорости перекрестного обрыва  $\Phi$ . Ранее в рабо-

те [7] при анализе кинетики сополимеризации Ст с АН с помощью уравнения (2) был сделан вывод о том, что  $\Phi$  в этой системе не зависит от состава мономерной смеси. Однако при этом не было учтено изменение скорости инициирования с изменением состава смеси. Кроме того, авторы этой работы пришли к выводу, что  $\Phi$  зависит от концентрации инициатора. Если учесть зависимость  $v_{ин}$  от состава смеси (рис. 2), то оказывается, что рассчитываемое значение  $\Phi$  уже зависит от состава мономерной смеси, возрастаая с увеличением содержания стирола, и практически не зависит от природы инициатора (рис. 5). На аналогичный ход изменения  $\Phi$  указано и в работе [16], в которой были проведены расчеты для процесса сополимеризации в присутствии 1,1-азо-бис-циклогексанкарбонитрила ( $7,56 \cdot 10^{-3}$  моль/л) и температуре  $20^\circ$ . Наблюдаемое нестационарство  $\Phi$  показывает, что уравнение (2) с единственным значением величины  $\Phi$  физически мало обосновано и не описывает с достаточной степенью точности процесс сополимеризации стирола с акрилонитрилом.

Изменение  $\Phi$  с составом мономерной смеси объясняли [3] влиянием предпоследнего звена макрорадикала на реакцию обрыва. В этом случае для радикала, оканчивающегося стирольным звеном, следует рассматривать две реакции перекрестного обрыва



Для этих реакций Арлман [3] вывел уравнение

$$(f_2\chi + r_1 f_1) / (f_2 + r_1 f_1) = \Phi_{эксп}/\Phi_n, \quad (3)$$

где

$$\chi = k_{o212}/k_{o212}, \quad 1/\Phi_n = \frac{(k_{o11} \cdot k_{o22})^{1/2}}{k_{o112}}, \quad (3')$$

$f_1$  и  $f_2$  — мольные доли Ст и АН в смеси,  $\Phi_{эксп}$  — значение, вычисленное из экспериментальных результатов по уравнению (2),  $\Phi_n$  — фактор перекрестного обрыва, согласно уравнениям (3) и (3').

#### Значения средних времен жизни радикалов и констант скорости обрыва при сополимеризации стирола с акрилонитрилом

Содержание стирола в исходной смеси, мол. %	Содержание звеньев стирола в сополимере, мол. %	$\tau_{ср}$ , сек	$k_o$ эксп. $\cdot 10^4$ , л/моль $\cdot$ сек	$K_o \cdot 10^4$ , л/моль $\cdot$ сек
20,00	46,63	$0,30 \pm 0,07$	11,30	7,95
50,00	57,33	$0,56 \pm 0,12$	6,53	2,34
70,00	64,27	$0,84 \pm 0,18$	4,16	1,08
100,00	100,00	$6,31 \pm 0,42$	0,09	—

\* Рассчитана по уравнению (4) при  $60^\circ$ .

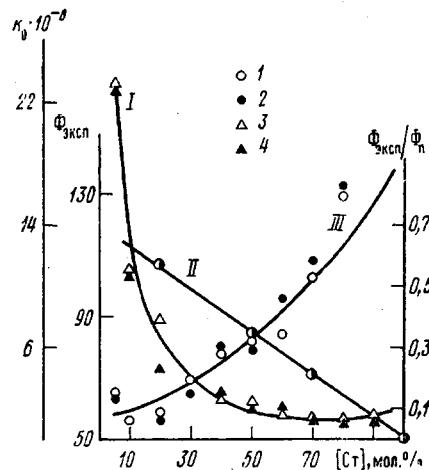


Рис. 5. Зависимость от состава смеси мономеров экспериментальных значений  $k_0$  (кривая II) и значений  $k_0$ , рассчитанных по уравнению Норта (кривая I); III —  $\Phi_{эксп}/\Phi_n = (0,05f_2 + 0,41f_1)/(f_2 + 0,41f_1)$ ; I, 3, 4 — инициатор ПБ, 2 — ДАК, 1, 2 — значения фактора  $\Phi$

Методом проб и ошибок для системы Ст — АН нами было подобрано значение  $\chi=0,05$ , для которого экспериментальные результаты наиболее удовлетворительно совпадают с теоретической кривой (рис. 5). Однако следует заметить, что хотя совпадение рассчитанных по уравнению (3) и экспериментальных зависимостей константы перекрестного обрыва от состава исходной мономерной смеси достаточно хорошее при содержании стирола в смеси 30—70 мол.%, в областях с избытком одного из мономеров наблюдается отклонение вычисленной кривой от экспериментальных значений. Это свидетельствует о том, что изменение константы перекрестного обрыва в системе не может быть достаточно удовлетворительно объяснено и эффектом предпоследнего звена. Кроме того, получив значение  $\Phi_n=313$ , рассчитали  $k_{012}=4,7 \cdot 10^{10}$  и  $k_{021}=2,35 \cdot 10^9 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ , т. е. определили, что константа перекрестного обрыва с учетом предпоследнего звена в 20 раз меньше, чем обычная константа перекрестного обрыва. Такие значения констант трудно объяснить, исходя из строения цепи полимера. Следовательно, ни одна из моделей, основанных на предположении кинетического контроля реакции обрыва, не позволяет дать физически обоснованного количественного описания кинетики сополимеризации Ст с АН.

Далее был произведен расчет константы скорости реакции обрыва с использованием стационарного уравнения скорости сополимеризации, которое получено Нортом [4] в предположении о диффузионном контроле реакции обрыва цепи

$$v = \frac{(r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]^2)v_{\text{ш}}^{1/2}}{k_o^{1/2} \left( \frac{r_1[M_1]}{k_{11}} + \frac{r_2[M_2]}{k_{22}} \right)}, \quad (4)$$

где  $k_o$  — константа обрыва цепи. Расчет показал, что  $k_o$  уменьшается с увеличением содержания стирола в исходной смеси мономера (рис. 5, кривая 2). Несмотря на наблюдаемые количественные различия  $k_o$ , рассчитанной по уравнению Норта и определенной экспериментально, качественное совпадение зависимости константы скорости обрыва от состава исходной мономерной смеси свидетельствует в пользу справедливости модели, основанной на диффузионном контроле реакции обрыва цепи при радикальной сополимеризации стирола с акрилонитрилом уже на малых глубинах превращения.

Следовательно, сопоставление расчетных и экспериментально определенных параметров, характеризующих реакцию обрыва цепи при радикальной сополимеризации стирола с акрилонитрилом, и анализ соответствующих литературных данных дает нам возможность утверждать, что стадия обрыва в изученной системе контролируется диффузией, причем реакция характеризуется единой константой обрыва, величина которой зависит от состава исходной мономерной смеси.

Донецкий государственный университет  
Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
5 I 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. W. Melville, B. Noble, W. F. Watson, J. Polymer Sci., 2, 229, 1947.
2. C. Walling, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1930, 1949.
3. E. J. Arlman, J. Polymer Sci., 17, 357, 1955.
4. J. N. Atherton, A. M. North, Trans. Faraday Soc., 58, 2049, 1962.
5. S. W. Benson, A. M. North, J. Amer. Chem. Soc., 81, 1339, 1959.
6. A. M. North, G. A. Reed, J. Polymer Sci., A1, 1311, 1963.
7. R. F. Blanks, B. N. Shah, J. Polymer Sci., A14, 2589, 1976.
8. Мономеры, Сб. статей под ред. В. В. Коршака, Изд-во иностр. лит. 1957, стр. 14, 159.

9. А. М. Торопцева, К. В. Белогородская, В. М. Бондаренко, Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, «Химия», 1972, стр. 75, 84.
  10. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 34, 158.
  11. G. M. Burnett, H. W. Melville, Techn. Organ. chem., 8, 407, 1963.
  12. M. Matheson, E. Auer, E. Bevilacqua, E. Hart, J. Amer. Chem. Soc., 71, 497, 1949.
  13. J. P. Marano, L. H. Shendelman, C. A. Walker, J. Polymer Sci., A36, 3461, 1970.
  14. H. Lange, H. Baumann, Angew. Makromolek. Chem., 14, 25, 1970.
  15. S. Fujimoto, Mem. Def. Acad., 8, 449, 1971.
  16. Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Т. М. Гриценко, Р. А. Веселовский, Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971, стр. 101.
- 

## STUDY OF A BREAK STAGE UNDER THE COPOLYMERIZATION OF STYRENE WITH ACRYLONITRILE

*Kucher R. V., Anisimova L. N., Zattsev Yu. S., Lachinov M. B.,  
Zubov V. P.*

### Summary

The break stage under the copolymerization of styrene with acrylonitrile has been studied. Average radical life times have been measured for different relationships of monomers using the method of rotating sector. The effective constants of the break rate in the system have been determined using the results of sector measurements and the experimental values of initiation rate. The values of the Melville constant F and the constant of break have been calculated from the Walling and North equations. It is shown that a break in the system studied is controlled by diffusion at small depths of transformation already, and the break rate constant depends on a composition of the mixture of monomers.

---