

**ЧЕРЕДУЮЩАЯСЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА
С БУТИЛ(ГЕНТИЛ)АКРИЛАТАМИ
И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ**

Тихонова З. А., Семчиков Ю. Д.

Нами изучена чередующаяся сополимеризация до глубоких конверсий стирола (Ст) с бутил(гентил)акрилатами (БА, ГА), а также сопоставлены свойства чередующихся сополимеров со статистическими. Данные по начальной стадии сополимеризации Ст — БА — $ZnCl_2$ приводились ранее [1]. При сополимеризации Ст с БА, ГА сополимер с регулярным чередованием звеньев образуется при $[ZnCl_2]/[\text{акрилат}] = 0,3 - 0,4$ (табл. 1).

Наибольшие скорости полимеризации и $[\eta]$ сополимера наблюдаются для эквимольных смесей мономеров (рис. 1). Спонтанная сополимеризация эквимольных мономерных смесей заметна при $[ZnCl_2]/[\text{акрилат}] = 0,1$; с увеличением содержания $ZnCl_2$ скорость процесса возрастает экспоненциально; энергии активации E_a равны 14, 12, 11 (± 1) ккал/моль при $[ZnCl_2]/[BA] = 0,12; 0,20; 0,50$ соответственно.

Т а б л и ц а 1

**Эффективные значения относительных активностей при сополимеризации Ст(M_1) с БА и ГА в присутствии $ZnCl_2$
(22°, $[ДЦК]^* = 6,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л)**

Относительные активности	БА — Ст				ГА — Ст	
	$[ZnCl_2]/[M_2]$					
	0	0,17	0,44	0,70	0	0,33
r_1	$0,64 \pm 0,08$	$0,10 \pm 0,03$	$0 \pm 0,01$	$0 \pm 0,01$	$0,42 \pm 0,05$	$0,01 \pm 0,01$
r_2	$0,18 \pm 0,04$	$0,06 \pm 0,03$	$0,02 \pm 0,02$	$0,02 \pm 0,02$	$0,16 \pm 0,04$	$0,01 \pm 0,01$
$r_1 r_2$	0,11	≈ 0	≈ 0	≈ 0	0,06	≈ 0

* Дициклогексилпероксидикарбонат.

Ингибиторы радикальных процессов N-фенил- β -нафтиламин (неозон Д) и 2,2,6,6-тетраметилшиперидиноксил-1 (ТМПО) ингибируют спонтанную сополимеризацию системы Ст — БА — $ZnCl_2$, тогда как гидрохинон неэффективен. Из табл. 2 следует, что корреляция между продолжительностью индукционных периодов и концентрациями вводимого ингибитора наблюдается лишь для ТМПО. Можно полагать, что отсутствие указанной корреляции для неозона Д обусловлено вторичными эффектами взаимодействия ингибитора с $ZnCl_2$. Возможно также, что на воспроизводимость скорости инициирования определенное влияние оказывает индуцированный $ZnCl_2$ распад неконтролируемых примесей перекисей мономеров.

В опытах с ТМПО найдено, что во время индукционного периода интенсивность сигнала ЭПР стабильного радикала падает, полное исчезновение сигнала совпадает с началом полимеризации. Этот факт свидетельствует в пользу радикальной природы активных центров спонтанной сополимеризации.

Известно, что при изучении спонтанной сополимеризации при высоких конверсиях рядом авторов получены противоречивые данные по зависимости $[\eta]$ от конверсии [2—4]. На рис. 2, 3 приведены кинетические кривые, $[\eta]$ и состав сополимеров, полученных спонтанной и инициируемой сополимеризацией до глубоких конверсий системы Ст:БА: $ZnCl_2 = 1:1:0,5$. На всех стадиях спонтанного и инициированного процессов об-

разуется эквимольный сополимер. Из рис. 2, 3 видно, что если скорость инициируемого процесса существенно выше (для ДЦК, перекиси бензоила (ПБ), ДАК) скорости спонтанного, $[\eta]$ сополимера мало изменяется с конверсией. При спонтанной и инициируемой перекисью трет.бутила (ПТБ) сополимеризации $[\eta]$ существенно возрастает в ходе процесса.

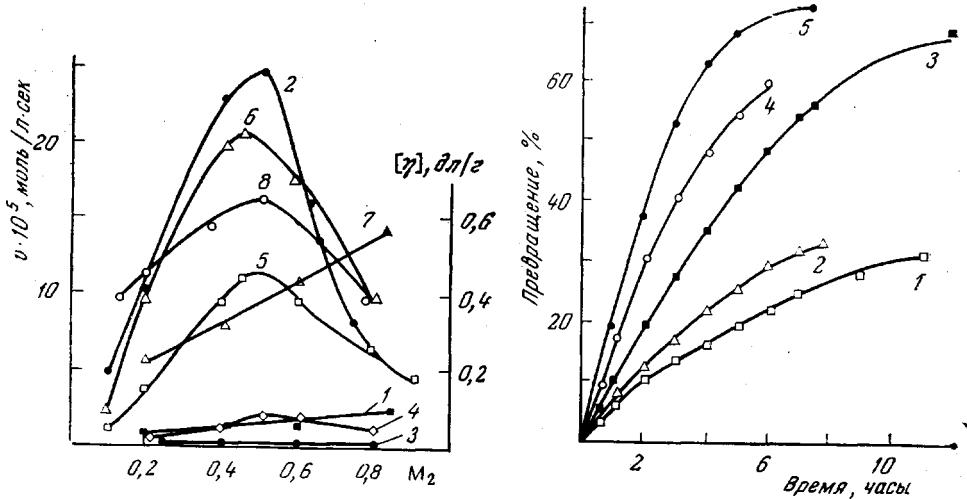


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость скорости сополимеризации Ст (M_1) с ГА (1, 2) и БА (3—6) и $[\eta]$ сополимеров Ст с ГА (7, 8) при различных концентрациях комплексообразующей добавки от состава исходной смеси; $[ДЦК]=6,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 50 об.% толуола; $[ZnCl_2]/[M_2]=0$ (1, 3, 7); 0,17 (4); 0,33 (2, 8); 0,44 (5) и 0,70 (6)

Рис. 2. Кинетические кривые сополимеризации Ст : БА : $ZnCl_2$ (1 : 1 : 0,5) до глубоких конверсий; 22°, $[I]=6,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 50 об.% толуола; 1 — спонтанная сополимеризация; инициаторы: 2 — ПТБ, 3 — ДАК, 4 — ПБ, 5 — ДЦК

При сополимеризации в присутствии передатчика цепи — додецилмеркаптана (ДДМ) величина $[\eta]$ заметно уменьшается, однако зависимость $[\eta]$ от глубины превращения остается. Совокупность приведенных данных позволяет предположить, что зависимость $[\eta]$ от глубины процесса связана с актом инициирования. В результате перекрестного инициирования, включающего перенос водорода между мономерами [5], образуются цепи с иенасыщенными группировками на конце. В процессе роста макrorадикалы могут присоединяться к этим группам, что приводит к значитель-

Таблица 2

Влияние ингибиторов на спонтанную сополимеризацию эквимолекулярной смеси Ст-БА в присутствии $ZnCl_2$ при 22°

Ингибитор	$\frac{[ZnCl_2]}{[BA]}$	$[X]^*$, вес. %	$t_{\text{инд}}$, часы
Неозон Д	0,15	0,45	30,0
		1,83	165,0
		13,50	225,0
	0,50	0,45	13,0
		1,85	15,0
		0,05	0,5
ТМПО	0,50	0,10	1,0
		0,20	2,0

* X — ингибитор.

ному возрастанию [η]. При сополимеризации в присутствии ДЦК инициирование в основном осуществляется перекисными радикалами, и доля макромолекул с ненасыщенными группами невелика. Справедливость такой точки зрения подтверждается сравнением качественных характеристик ММР, полученных методом турбидиметрического титрования сополимеров

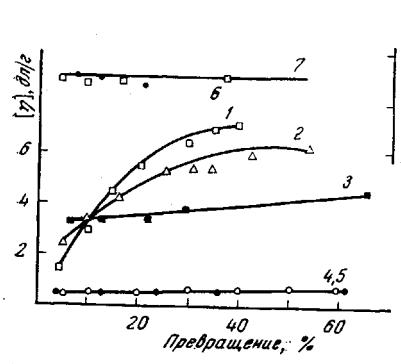


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $[\eta]$ (1–5) и состава сополимеров (6, 7) от конверсии: 1, 6 – спонтанная сополимеризация; 2 – ПТБ, 3 – ДАК, 4 – ПБ; 5, 7 – ДЦК: 50 об.% толуола

Рис. 4. Дифференциальные кривые турбидиметрического титрования сополимеров, полученных инициированной (1–5) и спонтанной (6–9) сополимеризацией системы Ст : БА : $ZnCl_2$ (1 : 1 : 0,5)

Превращение, %: 1 – 8,0; 2 – 12,7; 3 – 20,8; 4 – 27,8; 5 – 57,2; 6 – 5,0; 7 – 13,1; 8 – 18,8; 9 – 35,0%; D – оптическая плотность раствора, γ – объемная доля осадителя

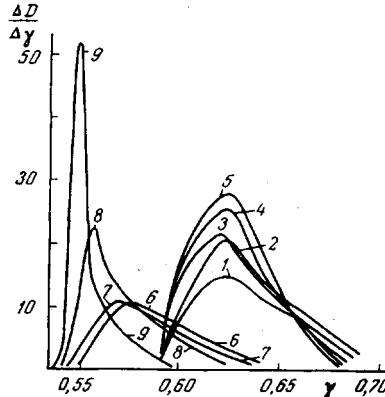


Рис. 4

лимеров (рис. 4). В случае сополимеризации, инициированной ДЦК, дифференциальные кривые турбидиметрического титрования сополимеров, выделенных на различных стадиях сополимеризации, мало отличаются (кривые 1–5). Для сополимеров, полученных спонтанной сополимеризацией, характерно значительное сужение кривых ММР при высоких конверсиях; с глубиной процесса наблюдается сдвиг в высокомолекулярную область, а доля низкомолекулярной фракции становится незначительной (кривые 6–9).

Большой интерес представляет сравнение свойств чередующихся и статистических сополимеров. Нами измерены разрушающее напряжение σ_p , относительное удлинение l , температура стеклования T_c чередующихся и статистических сополимеров Ст–БА, Ст–ГА. Чтобы исключить возможность влияния следов $ZnCl_2$, последний вводили после синтеза в ста-

Таблица 3

Механические свойства чередующихся сополимеров Ст с БА и ГА

Тип сополимера	$[\eta]$, д.я./г	T_c	$\sigma_p^* \cdot 10^{-4}$, кГ/м ²	l^* , %
БА – Ст, статистический чередующийся статистический, обработан- ный $ZnCl_2$	0,48	14	90,1	8,2
	0,50	10	25,4	700,0
	0,60	—	62,2	7,7
ГА – Ст, статистический чередующийся	0,51	-12,5	0,3	—
	0,54	-16,0	1,6	—

* σ_p и l сополимеров определены при 20° и скорости деформации 0,12 м/час. Вследствие этого величина относительного удлинения для чередующегося сополимера на два порядка выше чем для статистического, а σ_p ниже.

тистический сополимер, который затем очищали аналогично чередующемуся. Из табл. 3 следует, что с увеличением степени чередования T_c сополимеров снижается. Аналогичный эффект был найден в работах [6, 7] для чередующихся сополимеров диенов. Из табл. 3 видно, что чередующиеся сополимеры Ст с ГА обладают значительно большей прочностью и упругостью, чем статистические. Значение σ_p чередующегося сополимера Ст—БА ниже, чем статистического, т. е. на первый взгляд в этом случае не соблюдается зависимость, характерная для сополимеров Ст—ГА. Это можно объяснить тем, что для статистического сополимера определение σ_p проводилось при температуре, близкой к T_c , т. е. вблизи стеклообразного состояния, в то время как чередующийся находился в высокоэластическом.

Методика эксперимента описана в [1]. ГА очищали аналогично БА. Содержание основного вещества — 99,9% (хроматография, Цвет-100). Спектры ЭПР записывали на ЭПА-2М. Турбидиметрическое титрование сополимеров (растворитель — бензол, осадитель — метанол) проводили на фотоэлектрическом турбидиметре ФЭТ. Прочность сополимеров испытывали на разрывной машине марки ZP-10. Температуру стеклования измеряли на приборе марки ИФП.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
4 X 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Тихонова, Н. Н. Славницкая, Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, Высокомолек. соед., *B16*, 412, 1974.
2. N. Gaylord, J. Polymer Sci., C 31, 247, 1970.
3. J. Furukawa, E. Kobayashi, Y. Iseda, J. Polymer Sci., B8, 47, 1970.
4. M. Hirooka, J. Polymer Sci., B10, 171, 1972.
5. S. Yabumoto, K. Ishii, K. Arita, J. Polymer Sci., 7, A-1, 1577, 1969.
6. J. Furukawa, Y. Iseda, K. Haga, N. Kataoka, I. Yoshimoto, J. Imamura, J. Shido, A. Migagi, K. Tanaka, J. Polymer Sci., B7, 561, 1969; J. Furukawa, Gummi — Asbest — Kunstst., 26, 837, 1973.
7. M. Hirooka, M. Yabuchi, S. Morita, S. Kawasumi, K. Nakaguchi, J. Polymer Sci., B5, 47, 1967.