

УДК 541.64:546.47

**ИЗУЧЕНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ
В ПРИСУТСТВИИ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ
И ХЛОРИСТОГО ЦИНКА**

**Зайцев Ю. С., Зубов В. П., Зайцева В. В.,
Кузнецов А. А., Кучер Р. В.**

Изучено влияние различных типов каучуков и концентрации хлористого цинка на процесс радикальной сополимеризации стирола с акрилонитрилом. Выяснено, что введение хлористого цинка в полимеризационную систему позволяет воздействовать на все элементарные стадии процесса. При этом появляется возможность регулировать стадию обращения фаз, величину частиц каучуковой фазы, скорость процесса, фракционный состав и получать привитые сополимеры с чередованием звеньев в боковых цепях макромолекул.

Известно, что привитые композиции на основе виниловых мономеров и каучуков обладают рядом ценных свойств и широко используются в промышленности. Однако до настоящего времени механизм полимеризации в таких системах изучен недостаточно.

Поскольку свойства привитых композиций существенно зависят от соотношения фаз и свойств поверхности раздела между ними, степени дисперсности каучуковой фазы и др., то одной из задач в управлении такими процессами и свойствами получаемых композиций наряду со скоростью полимеризации, строением и молекулярной массой продукта сополимеризации виниловых мономеров является поиск путей регулирования вязкости и фазового разделения системы в ходе полимеризации, распределения компонентов между фазами и т. д. В настоящей работе для этих целей использовали введение в полимеризационную систему координирующего модификатора — хлористого цинка, который оказывает существенное влияние на скорость радикальной полимеризации и составы получаемых сополимеров. В частности, при сополимеризации полярных и углеводородных мономеров введение координирующего модификатора приводит к образованию чередующихся сополимеров [1]. В качестве объекта исследования была выбрана система стирол — акрилонитрил — синтетический каучук.

Реакцию сополимеризации проводили в массе при температуре 60–90°, используя 0,0001–0,0010 моля перекиси бензоила на моль смеси мономеров и 1–5% от веса смеси мономеров следующих каучуков: бутадиенового марки «Интен-55 НФА», содержащего 35% 1,4-*цис*-, 54% 1,4-*транс*-звеньев и 1% 1,2-групп, бутадиенстирольных ДСТ-30, ДСТ-50 и ДСТ-80, содержащих 39,7; 45,0; 77,0% 1,4-*цис*-звеньев, 13,8; 10,0; 19,8% 1,2-групп соответственно, и бутадиенинитрильного СКН-26. Каучуки очищали переосаждением (не менее двух раз) метанолом из бензольных растворов. Для исследования применяли смесь мономеров стирола и акрилонитрила (АН) в мольном соотношении 61,7 : 38,3 и 50 : 50 при содержании основного вещества 99,7 и 99,5% соответственно; мольное отношение $[ZnCl_2] : [AH]$ изменяли от 0 до 0,04.

Фазовое разделение полимеризационной системы исследовали согласно [2, 3]. Коэффициенты распределения $K_{расп}$ инициатора, комплексообразователя и мономеров между фазами рассчитывали по формуле $K_{расп} = c_k : c_c$, где c_k и c_c — концентрация определяемого компонента в каучуковой и сополимерной фазах соответственно.

Измерения проводили на модельных системах, представляющих собой раствор каучука, перекиси и сополимера в смеси мономеров (привитой сополимер отсутствует), которые разделяли на каучуковую и сополимерную фазы при помощи центрифуги с $g=6500$. Как было показано в работе [4], для системы стирол – акрилонитрил – каучук указанные значения $K_{\text{рас}}$ можно распространить на реальные полимеризационные системы. Концентрацию мономеров в обеих фазах определяли при помощи хроматографа «Вырхром», используя в качестве неподвижной фазы Апизон «L» (15%) на хромосорбе «W» при температуре испарителя 180 и колонки 140°, а концентрацию перекиси бензоила и хлористого цинка – иодометрией [5] и комплексонометрией [6] соответственно. Кинематическую вязкость полимеризационной системы измеряли при помощи вискозиметра «ВПЖ-2» с диаметром капилляров 1,75–3,35 мм (температура 75°).

Скорость сополимеризации определяли дилатометрически (на начальных стадиях) и гравиметрически (на глубоких стадиях превращения). Для выделения полимера процесс прекращали через определенные промежутки времени, реакционную массу резко охлаждали и разбавляли равнообъемной смесью бензала с ацетоном. Раствор выливали в метанол, подкисленный соляной кислотой, полученный осадок 2 раза промывали метанолом и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. Образцы после выделения из них свободного каучука разделяли на растворимую часть (свободный сополимер – СН-сополимер) и нерастворимую – (привитый сополимер и гель-фракция) [7]. Для определения характеристической вязкости привитых цепей нерастворимую часть обрабатывали гидроперекисью трет. бутила в присутствии четырехокиси осмия [8] с целью разрушения основной цепи. Характеристическую вязкость привитого и свободного СН-сополимера определяли в метилэтилкетоне при $30 \pm 0,01^\circ$.

Константу передачи цепи на каучук C_k вычисляли согласно уравнению [9]

$$1/\bar{P} = k' (V/[M_2]^2) + C_m + C_k ([K]/[M_1] + [M_2])$$

(\bar{P} – средняя степень полимеризации, k' – константа, включающая константы скорости реакций роста и обрыва цепи при сополимеризации, C_m – константа самопередачи, которая равна для азеотропной смеси мономеров $0,03 \cdot 10^{-4}$ при 75°, $[K]$ – концентрация каучука) по графической зависимости $1/\bar{P} - V/[M_2]^2$ (система стирол – акрилонитрил – Итен) и $1/\bar{P} - [K]/[M_1] + [M_2]$ (системы стирол – акрилонитрил – Итен и стирол – акрилонитрил – Итен – $ZnCl_2$).

На рис. 1 представлены данные по изменению фракционного состава получаемых сополимеров при различных конверсиях. Наибольший интерес представляет анализ данных при глубине до 10%. В отсутствие $ZnCl_2$ в этом интервале конверсий наблюдается резкое уменьшение доли свободного каучука (кривая I), увеличение количества привитого, появление (конверсия ~2%) и рост количества свободного СН-сополимера (кривые I' и I''), причем максимальная доля привитого сополимера в системе достигается при конверсии, равной ~3%. При введении в полимеризационную систему хлористого цинка характер изменения фракционного состава сохраняется прежним. Однако доля свободного каучука несколько возрастает (кривая 3), привитого – уменьшается (кривая 3'), а доля свободного СН-сополимера увеличивается (кривая 3''). При конверсии 2% содержание последнего в указанных системах составляет 1,5 и 4,5% в отсутствие и в присутствии $ZnCl_2$ соответственно. Выше конверсии 3% доля привитого сополимера уменьшается, а СН-сополимера возрастает практически прямолинейно, и при конверсии выше 6,5% доля свободного СН-сополимера в присутствии хлористого цинка становится меньше, чем в отсутствие $ZnCl_2$ (кривые I'' и 3''). При конверсии 10% свободного СН-сополимера в системе стирол – акрилонитрил – Итен в ~2 раза больше, а привитого и свободного каучука в 1,5 и 2 раза соответственно меньше, чем в системе стирол – акрилонитрил – Итен – $ZnCl_2$.

Эти количественные изменения фракционного состава образующихся сополимеров тесно связаны с кинетическими параметрами сополимеризации и фазовым состоянием системы. Именно в этом интервале конверсий наблюдается «существование» двух фаз: каучуковой как непрерывной и сополимерной – дискретной [10].

При конверсии 5–5,5% в отсутствие $ZnCl_2$ доля СН-сополимера составляет 0,15, привитого – 0,55 (~0,4 – привитые цепи), а свободного

каучука — 0,3. При таком фракционном составе в системе начинается обращение фаз, следствием которого является резкое возрастание, а затем падение кинематической вязкости (рис. 2). По данным фазово-контрастной микроскопии, завершение обращения фаз в системах стирол — акрилонитрил — Интен и стирол — акрилонитрил — Интен — $ZnCl_2$ наступает при конверсиях 11 и 7% соответственно, в это время вязкость систем

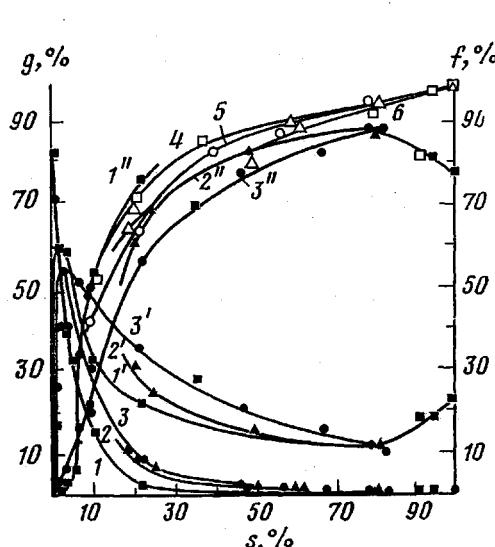


Рис. 1

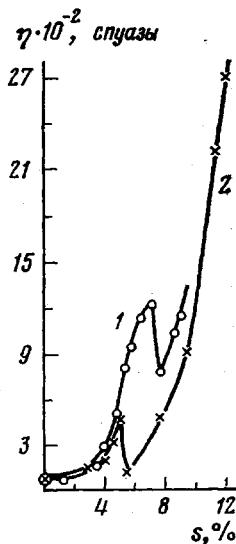


Рис. 2

Рис. 1. Изменение доли g каучука, не вступившего в реакцию сополимеризации (1–3), привитого (1'–3') и СН-сополимера (1''–3'') в образующемся полимере и степени прививки по каучуку f (4–6) от глубины превращения s . Соотношение $ZnCl_2 : AH$, моль/моль; 1 и 4 – 0; 2 – 0,004; 3 и 5 – 0,01; 6 – 0,04

Рис. 2. Зависимость кинематической вязкости от степени превращения s
1 — Стирол — акрилонитрил — Интен; 2 — стирол — акрилонитрил — Интен — $ZnCl_2$, 0,01 моль/моль АН). Скорость диспергирования 60 об/мин; температура 75°; [ПБ] = 1,21 · 10^{-4} моль/моль смеси

резко уменьшается (рис. 2, минимумы на кривых 1 и 2), и за счет введения в систему хлористого цинка сдвигается момент обращения фаз в сторону меньших конверсий. После завершения обращения фаз сополимерная фаза становится непрерывной и это состояние сохраняется до конца процесса. При глубоких конверсиях фракционный состав образующихся сополимеров претерпевает следующие изменения: доля свободного каучука уменьшается с конверсией практически до нуля ($s \approx 100\%$), доля СН-сополимера монотонно возрастает, а привитого — уменьшается, несмотря на увеличение его абсолютного количества. Следует отметить, что при конверсиях больше 80% доля привитого сополимера снова возрастает за счет участия в реакции боковых винильных групп каучука.

Конечный продукт представляет собой композицию с равномерным распределением во всем объеме ее частиц каучуковой фазы, размер которых возрастает с увеличением концентрации хлористого цинка в системе (рис. 3 и табл. 2), что, по-видимому, связано с уменьшением количества привитого сополимера и более ранним завершением обращения фаз в присутствии $ZnCl_2$.

Анализируя полученные экспериментальные данные по фракционному составу (рис. 1), степени прививки (рис. 4), значениям констант передачи цепи на каучук и молекулярным массам полимеров, процесс сополимеризации виниловых мономеров с синтетическим каучуком можно описать следующим образом. В отсутствие хлористого цинка в самом

начале процесса, когда протекает только привитая сополимеризация (система представляет собой раствор каучука в смеси мономеров), следует предположить, что образовавшиеся при распаде перекиси бензоила первичные радикалы участвуют в основном в реакциях отрыва атома водорода от метиленовой группы в α -положении к двойной связи в макромолекуле каучука. Появление при конверсии $\sim 2\%$ свободного СН-сополи-

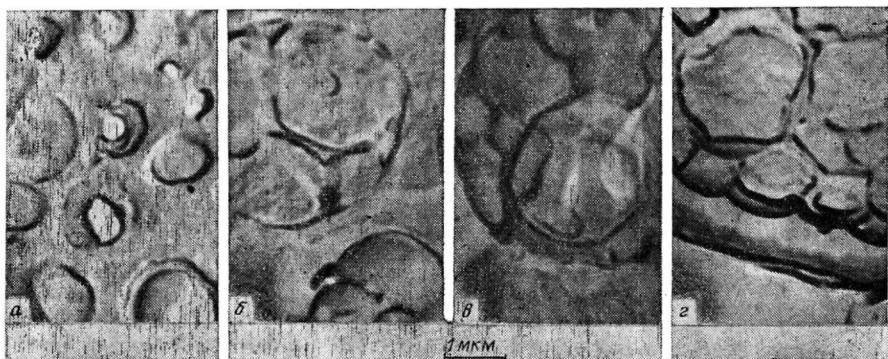


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки АБС-сополимеров, полученных в присутствии 5% Интена и хлористого цинка в количестве 0 (a); 0,006 (b); 0,010 (c) и 0,020 моль/моль АН (d)

мера и быстрое увеличение его доли с дальнейшим ростом конверсии соответствует началу фазового разделения в системе и указывает на проекание сополимеризации параллельно в каучуковой и сополимерной фазах, причем доля последней возрастает с конверсией.

Как следует из табл. 1 и 2, привитой и свободный СН-сополимеры отличаются между собой по составу и молекулярным массам. Это также,

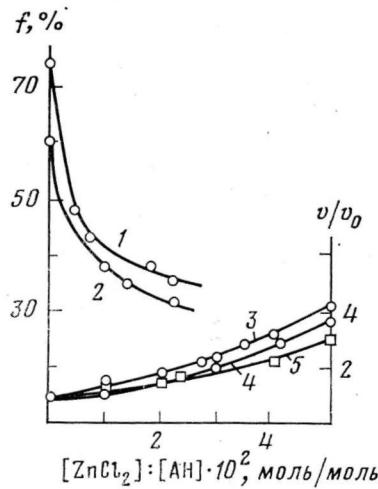


Рис. 4

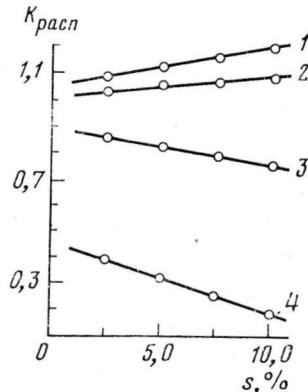


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость степени прививки f (1, 2) и относительной скорости (3–5) от концентрации хлористого цинка для системы стирол – акрилонитрил в присутствии 5 вес.% каучуков

1 — Интен; 2 и 5 — ДСТ-30; 3 — в отсутствие каучука; 4 — СКН-26. Соотношение мономеров, азеотропное, 75° , конверсия 5%, $[\text{ПВ}] = 0,001$ моль/моль смеси

Рис. 5. Зависимость $K_{\text{расп}}$ стирола (1), перекиси бензоила (2), акрилонитрила (3) и $ZnCl_2$ (0,03 моль/моль АН) (4) между фазами от степени превращения для модельной системы стирол – акрилонитрил – Интен (5 вес.%) при азеотропном соотношении мономеров и температуре 20°

по-видимому, указывает на независимое протекание реакции в каждой из фаз и неравномерное распределение компонентов в этих фазах, что подтверждают данные табл. 3.

При введении в полимеризующуюся систему хлористого цинка наблюдается образование свободного СН-сополимера с самого начала процесса и уменьшение доли привитого сополимера при конверсиях до 5%. Последнее, по-видимому, связано с пониженной реакционной способностью комплексосвязанных с $ZnCl_2$ первичных и растущих радикалов в реак-

Таблица 1

Состав привитых и СН-сополимеров
(Концентрация каучука 5 вес.%; [ПБ]^{*}=0,001 моль/моль смеси,
температура сополимеризации 75°C)

Тип каучука	Мольное соотношение [стирол] : [АН]	[ZnCl ₂] : [АН], моль/моль	s, %	Содержание АН-звеньев, мол. %	
				в привитом сополимере	в СН-сополимере
Интен-55 NFA	61,7 : 38,3	0	2,34	35,3	37,2
		0	3,40	34,6	38,1
		0	5,30	35,1	38,6
		0,01	3,20	49,9	39,2
		0,01	6,50	49,8	38,6
		0,01	9,30	49,4	38,6
		0,01	21,80	—	36,5
		0,01	46,80	47,5	37,0
ДСТ-30	50 : 50	0	15,20	46,1	43,8
		0	59,40	37,4	39,7
		0,03	25,70	49,9	49,8
		0,03	45,10	49,8	49,9
		0,03	63,40	49,7	49,8

* ПБ — Перекись бензоила.

Таблица 2

Влияние хлористого цинка на молекулярную массу сополимеров (конверсия ≈ 5%) и величину частиц каучуковой фазы (конверсия ≈ 100%)

[ZnCl ₂] : [АН], моль/моль	[η]	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	[η]	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	Количество привитых цепей на одну цепь каучука	Средний размер частиц каучуковой фазы, мкм
	привитой сополимер	свободный СН-сополимер				
0	0,87	198	0,74	158	3,7	0,5
0,02	0,96	230	1,59	498	2,2	3,7
0,03	1,34	384	1,95	672	1,9	—

ции отрыва атома водорода от макромолекул каучука. Отмеченное хорошо подтверждается данными по степени прививки (рис. 4, кривые 1—4), количеству привитых цепей (табл. 2) и константам передачи цепи через каучук ($C_k = k_p/k_t$), величина которой уменьшается в 8—15 раз (табл. 4).

Как следует из табл. 1, независимо от соотношения мономеров в исходной смеси при добавках хлористого цинка состав привитых сополимеров стремится к эквимольному, в то время как состав свободного СН-сополимера приближается к статистическому (азеотропный состав смеси мономеров). Это, по-видимому, можно объяснить гетерофазностью процесса, следствием которой является не только неравномерное распределение мономеров и инициатора, но и хлористого цинка в каучуковой и сополимерной фазах (рис. 5 и табл. 3). При увеличении конверсии до

10% значения $K_{\text{расп}}$ акрилонитрила и хлористого цинка уменьшается в 1,1 и 2,1 раза соответственно, а стирола и перекиси бензоила незначительно возрастают (система стирол — акрилонитрил — Итен), так как последние лучше совмещаются с каучуковой фазой (рис. 5 и табл. 3).

Как следует из рис. 5, коэффициент распределения хлористого цинка, измеренный в модельной системе, не содержащей привитого сополимера, меньше единицы, в то же время состав привитого сополимера близок к эквимольному в отличие от свободного СН-сополимера, что указывает на

Таблица 3

Значения $K_{\text{расп}}$ системы стирол — акрилонитрил — каучук при моделируемой конверсии 5%
**(Соотношение мономеров — азеотропное, концентрация каучука 5 вес. %,
 $[ПБ]=0,001$ моль/моль смеси, температура измерения 20° С)**

Тип каучука	$[ZnCl_2] : [AH]$, моль/моль	Значения $K_{\text{расп}}$			
		стирола	AH	ПБ	$ZnCl_2$
Итен-55NFA	0	1,21	0,76	1,19	—
	0,03	1,13	0,82	1,05	0,32
ДСТ-30	0	1,11	0,80	1,14	—
	0,03	1,06	0,89	1,02	0,46
ДСТ-50	0	1,09	0,86	1,06	—
	0,03	1,04	0,93	1,00	0,60
ДСТ-80	0	0,96	0,97	1,03	—
	0,03	0,98	0,99	0,99	—

Таблица 4

**Значения $E_{\text{эф}}$ и константы передачи цепи на каучук
 C_K для систем стирол — акрилонитрил — каучук**

Тип каучука	$[ZnCl_2] : [AH]$, моль/моль	$E_{\text{эф}}$, ккал/моль	$C_K \cdot 10^4$
Итен-55 NFA	0	24,6±1,0	10,3±0,9
	0,03	13,9±1,0	0,7±0,1
ДСТ-30	0	22,7±0,8	1,5±0,2
	0,03	19,6±0,5	0,2±0,1
ДСТ-50	0	22,6±1,0	1,8±0,2
	0,03	18,3±0,7	0,2±0,1
СКН-26	0	23,2±0,8	—
	0,03	20,6±1,0	—

большую концентрацию $ZnCl_2$ в зоне формирования привитого сополимера. Можно предположить, что причина этого явления заключается в концентрировании хлористого цинка на границе раздела фаз, например вследствие его преимущественного связывания с привитым сополимером, образующемся на ранних стадиях превращения.

На рис. 4 и 6 приведены экспериментальные данные по влиянию хлористого цинка на скорость сополимеризации. Из рис. 4 видно, что начальная скорость возрастает с увеличением концентрации хлористого цинка и зависит от природы каучука. В отсутствие хлористого цинка кинетическая кривая зависимости конверсия — время является S-образной (рис. 6, кривая 2), что обычно характерно для радикальной полиме-

ризации до глубоких степеней превращения. При введении в полимеризационную систему хлористого цинка в количестве 0,004–0,006 моль/моль акрилонитрила начальная скорость заметно не меняется, однако стадия автоускорения сдвигается в область больших конверсий и максимальная скорость уменьшается. При дальнейшем увеличении концентрации $ZnCl_2$ автоускорение исчезает, а начальная скорость возрастает,

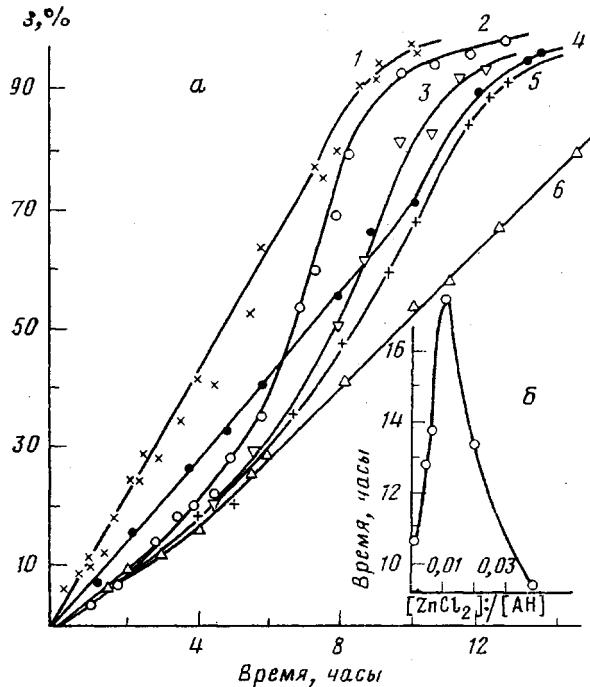


Рис. 6. Зависимость степени превращения системы стирол – акрилонитрил – Интен от времени (а) и время достижения глубины превращения 95% при различных соотношениях $[ZnCl_2] : [AH]$ (б)

а: $[ZnCl_2] = 0,040$ (1); 0 (2); 0,004 (3); 0,020 (4); 0,006 (5) и 0,010 моль/моль АН (6); $[ПВ] = 0,001$ моль/моль смеси; соотношение мономеров азеотропное; температура 75°

что приводит к уменьшению времени достижения предельной конверсии (рис. 6, б). Это явление может быть объяснено ускорением распада и «выгоранием» инициатора при глубоких конверсиях в присутствии $ZnCl_2$. Приведенные данные свидетельствуют о том, что введением различных количеств хлористого цинка можно управлять кинетикой процесса не только на начальных, но и на глубоких стадиях превращения.

Таким образом, результаты исследования показали, что введение хлористого цинка в полимеризационную систему позволяет воздействовать на все стадии сополимеризации виниловых мономеров с синтетическими каучуками. При этом можно регулировать стадию обращения фаз, величину частиц каучуковой фазы, скорость процесса, фракционный состав и получать привитые сополимеры с чередованием звеньев в боковых цепях макромолекул. Это позволяет надеяться, что введение комплексообразователей может быть перспективным методом в управлении процессом получения и свойствами привитых композиций на основе виниловых мономеров и каучуков.

Институт физико-органической
химии и углехимии АН УССР
Донецкий государственный университет
Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
14 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Химия и технология высокомолекулярных соединений, т. 9, ВИНИТИ АН СССР, 1977, стр. 56.
2. G. Molau, J. Polymer Sci., A3, 1267, 4235, 1965.
3. В. В. Зайцева, Ю. С. Зайцев, В. И. Синица, В. Д. Енальев, Высокомолек. соед. Б11, 97, 1969.
4. N. A. Ludwico, S. L. Rosen, J. Appl. Polymer Sci., 19, 757, 1975.
5. Г. А. Разуваев, Н. А. Карташева, Л. С. Богуславская, Ж. общ. химии, 1, 1926, 1965.
6. Р. Пришибин, Комплексоны в химическом анализе, Изд-во иностр. лит. 1955, стр. 57.
7. Е. Н. Еремина, Г. С. Колесников, Г. Л. Безбородко, В. А. Баландина, Н. И. Малкина, В. А. Зинченко, Высокомолек. соед., А10, 1456, 1968.
8. К. А. Вылегжанина, М. А. Мартынов, Е. Е. Манусевич, В кн. Методы исследования ударопрочных полистиролов, «Химия», 1975, стр. 60.
9. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Оньен, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 210, 227.
10. Ю. С. Зайцев, В. В. Зайцева, Н. А. Подольский, Заводск. лаб., 36, 1488, 1970.

THE STUDY OF THE COPOLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS IN THE PRESENCE OF SYNTHETIC RUBBERS AND ZINC CHLORIDE

Zaitsev Yu. S., Zubov V. P., Zaitseva V. V.,
Kuznetsov A. A., Kucher R. V.

Summary

The effect of different types of rubber and zinc chloride concentration on the process of the radical copolymerization of styrene with acrylonitrile has been studied. It has been found that the addition of zinc chloride to a polymerizable system allows to act upon all elementary stages of the process. At the same time, a possibility is revealed to control the phase conversion stage, the value of rubber phase particles, process rate, fractional composition and to obtain graft copolymers with the variation of units in the side macromolecular chains.
