

УДК 541.64:547(538.141+39)

**ОСОБЕННОСТИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА
И АКРИЛОНИТРИЛА В РАСТВОРЕ В ПРИСУТСТВИИ
ДИСПЕРСНЫХ КРЕМНИЙДИОКСИДСОДЕРЖАЩИХ
НАПОЛНИТЕЛЕЙ**

Иванчев С. С., Дмитренко А. В., Демидова В. А.,
Шадрина Н. Е.

Исследованы особенности сополимеризации стирола и акрилонитрила в растворе в присутствии аэросила и микроволокнистого сивола, немодифицированных и поверхностно модифицированных химической прививкой (метакрилоксиметил)метилдиэтоксисилана. Выявлено увеличение скорости гетерогенной сополимеризации, происходящее одновременно с увеличением молекулярной массы сополимеров, как привитых, так и непривитых к поверхности, что связывается с гель-эффектом, создаваемым наполнителем в реакционной системе. Обнаружено избирательное действие модифицированной поверхности сивола на состав образующегося привитого сополимера стирола и акрилонитрила. Установлено снижение относительной активности стирола в реакции привитой сополимеризации по сравнению с гетерогенным непривитым и гомогенным процессом.

В последнее время особенности полимеризации, протекающей в присутствии дисперсных наполнителей и рассматриваемой как способ получения наполненных полимерных композиций, широко обсуждаются в литературе. Ранее рассматривались особенности полимеризации в присутствии наполнителей, модифицированных прививкой полимеризационноспособных (метакрилоксиметил)метилсилановых (МЭС) групп [1, 2]. Учитывая простоту и экономичность, большой интерес представляет также изыскание возможностей локализации реакции полимеризации в адсорбционной зоне частиц наполнителя с использованием природных функциональных групп наполнителя без их поверхностной модификации. Поскольку взаимодействие мономер — поверхность определяется как функциональной природой поверхности, так и строением мономера [3], интересно проследить избирательное влияние поверхности при совместной полимеризации различных по реакционноспособности и полярности мономеров.

Цель настоящей работы — исследование особенностей совместной полимеризации стирола и акрилонитрила в присутствии немодифицированных кремнийдиоксидсодержащих наполнителей, а также модифицированных прививкой к поверхности МЭС-групп. Кроме того, представляло интерес рассмотреть влияние удельной поверхности и капиллярной структуры наполнителей на особенности протекания процесса.

Нанесение МЭС-групп на поверхность аэросила и сивола [4] проводилось по методике [2]. Наличие МЭС-групп на поверхности было подтверждено методом ИК-спектроскопии (рис. 1) по уменьшению интенсивности полосы поглощения свободных силианольных групп в области 3700 см^{-1} и появлению и увеличению интенсивности полосы поглощения, характерной для карбонильных групп (1705 см^{-1}). Сополимеризацию стирола и акрилонитрила проводили в растворе ДМФА в присутствии инициатора перекиси бензоила ($5,78 \cdot 10^{-3}$ моль/л) при концентрации смеси мономеров 5,5 моль/л, температуре 70° в течение 0,5–8 ч при варировании содержания акрилонитрила в мономерной смеси от 10 до 90 мол. %. Реакцию проводили в присутствии МЭС-замещенных, а также немодифицированных наполнителей по методике [2]. Для сравнения сополимеризацию осуществляли в гомогенных условиях. Выделение привитого и непривитого сополимера проводили согласно работам [2, 3].

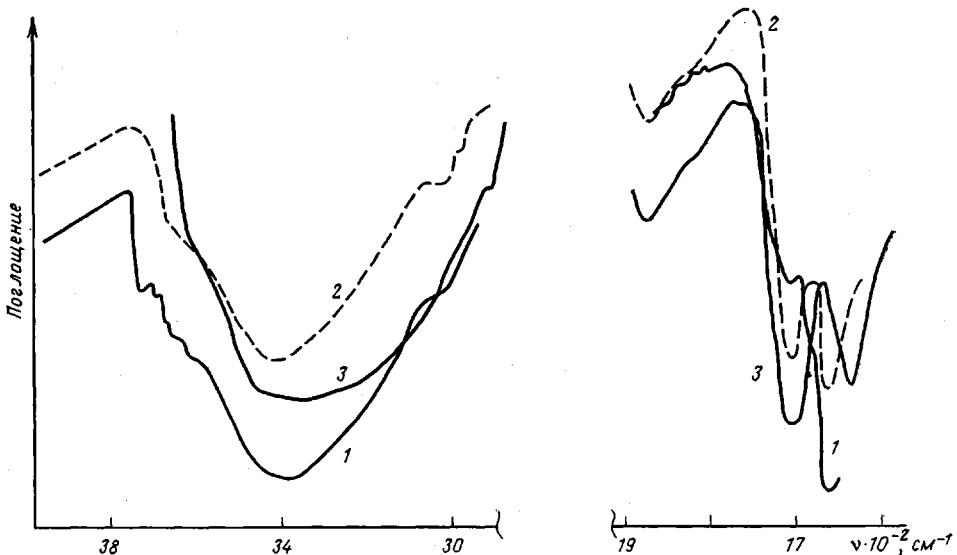


Рис. 1. ИК-спектры исходного (1) и МЭС-замещенного сивола (2, 3). Содержание МЭС-групп 0,28 (2) и 0,98 ммоль/г (3)

Характеристическую вязкость сополимеров измеряли в растворе МЭК. ММ сополимеров азеотропного состава рассчитывали по уравнению Марка – Хаувинка с использованием констант $K=0,00025$ и $a=0,67$ [5]. Состав привитых в непривитых к поверхности сополимеров определяли методом широкорадиальной газовой хроматографии (ПГХ) в потоке гелия при температуре $600\pm10^\circ$ в течение 45 ± 5 с. Оценка адсорбционного потенциала поверхности осуществлялась потенциометрическим методом [6].

Как и следовало ожидать, полимеризация стирола и акрилонитрила в присутствии немодифицированных наполнителей не сопровождается образованием привитого к их поверхности сополимера: полимерный продукт полностью экстрагируется кипящим МЭК (табл. 1). В процессе полимеризации в присутствии МЭС-замещенных наполнителей происходит образование сополимеров как непривитых, так и привитых к поверхности. Из рис. 2 видно, что привитой сополимер образуется с меньшей скоростью, чем непривитой, причем процесс образования привитого сополимера в большей мере замедляется во времени. Это связано с диффузионными ограничениями МЭС-групп из-за фиксации их на поверхности, а также с исчерпанием или частичным экранированием МЭС-групп по ходу процесса образующимся привитым полимером. Использование более развитой поверхности сивола приводит, как и следовало ожидать, к большему выходу привитого сополимера и большей его доли в общем выходе полимерных продуктов, чем в случае аэросила, при условии одинаковой загрузки наполнителей. Это обусловлено более высокой концентрацией МЭС-групп на частицах сивола. По ходу процесса снижаются скорость накопления привитого сополимера и эффективность прививки. К моменту достижения конверсии мономеров $\sim 50\%$ эффективность прививки становится примерно одинаковой при использовании обоих типов наполнителей (рис. 2, кривые 5, 6; табл. 1). Важно отметить, что в присутствии модифицированного МЭС-сивола, обладающего более развитой поверхностью, увеличивается скорость не только привитой, но и непривитой сополимеризации (рис. 2).

Из анализов результатов сополимеризации смеси стирола и акрилонитрила азеотропного состава (табл. 1) и различных соотношений мономеров (рис. 3) видно, что в присутствии наполнителей, как немодифицированных, так и модифицированных, в начальный период реакции общая скорость практически одинакова: конверсия наполненной и ненаполненной мономерной смеси за 0,5 ч составляет $\sim 5\%$ (опыты 1, 4, 9,

Таблица 1

**Сополимеризация азеотропной смеси стирола и акрилонитрила
в присутствии наполнителя, немодифицированного и модифицированного МЭС**

Опыт, №	Наполнитель (65 г/л)	[МЭС] _{нов}		Продолжи- тельность реакции, ч	Конверсия, %	[η] неприви- того сополи- мера	$M_p \cdot 10^{-3}$ непривитого сополимера	Содержание акри- лонитрила вmono- мерной смеси, моль %	
		МОЛЬ КГ	ММОЛЬ $\cdot 10^3$ М ²					привитой	неприви- той
1	—	—	—	0,5	5,0	0,25	44	0	37,8±1,2
2	—	—	—	4	27,8	0,28	46	0	37,8±1,2
3	Аэросил *	—	—	4	27,2	0,74	153	0	37,9±1,2
4	Аэросил	0,47	2,0	0,5	5,4	0,73	147	—	—
5	Аэросил	0,47	2,0	1	5,5	0,74	152	39,6±1,3	38,8±1,3
6	Аэросил	0,47	2,0	2	13,8	—	—	38,8±1,3	38,8±1,3
7	Аэросил	0,47	2,0	4	25,6	0,76	170	40,1±1,3	40,1±1,3
8	Аэросил	0,47	2,0	8	45,5	0,77	187	41,4±1,3	37,8±1,2
9	Сивол **	—	—	0,5	5,4	0,94	217	0	40,3±1,3
10	Сивол	—	—	4	45,0	0,94	217	0	41,4±1,3
11	Сивол	0,28	0,6	0,5	5,0	0,74	152	50,4±1,6	40,3±1,3
12	Сивол	0,98	2,6	0,5	5,3	0,65	125	54,2±1,8	42,2±1,4
13	Сивол	0,98	2,6	4	42,0	1,42	401	43,7±1,4	40,7±1,3
14	Сивол	0,98	2,6	8	50,0	—	—	40,4±1,3	34,9±1,1

* Диаметр частиц 15—35 нм, удельная поверхность $s = 175 \pm 25 \text{ м}^2/\text{г}$.

** Микроволокнистый материал, наружный диаметр волокон 30—50 нм, диаметр центрального капилляра 5—10 нм, s измер = 470 $\text{м}^2/\text{г}$ (s расчет = 1000 $\text{м}^2/\text{г}$).

11, 12). Однако обращает на себя внимание значительное увеличение ММ сополимеров (в 3—5 раз), образующихся в гетерогенных условиях, по сравнению с сополимерами, полученными в гомогенных условиях (табл. 1). Следует отметить, что речь идет о ММ непривитого сополимера, поскольку привитой сополимер, отделенный от наполнителя растворением последнего в плавиковой кислоте, нерастворим в известных растворителях. Столь резкое возрастание ММ полимеров, образующихся в наполненной системе при неизменной общей скорости процесса, свидетельствует об изменении характера протекания элементарных реакций роста и особенно обрыва (скорость инициирования в связи с использованием олеорастворимого инициатора — перекиси бензоила — не должна меняться). Выявленные эффекты связываем со структурными особенностями полимеризационной системы, возможностью проявления гель-эффекта на ранних стадиях полимеризации за счет дисперсного наполнителя.

Замечено, что модификация поверхности сивола МЭС-группами приводит к образованию непривитых сополимеров, ММ которых в начальный период реакции ниже, чем ММ сополимеров, полученных в присутствии немодифицированного сивола, причем этот эффект усиливается при увеличении концентрации поверхностных МЭС-групп. По-видимому, в данном случае необходимо учитывать возможность протекания реакции передачи растущих в объеме цепей на модифицированную поверхность, что может приводить или к их гибели, или к разветвлению привитых сополимеров. Передача цепи может осуществляться отрывом подвижного атома водорода от метиленовой группы МЭС. Естественно, что с увеличением концентрации МЭС-групп на поверхности увеличивается вероятность этого процесса.

Проследим те же закономерности при высоких конверсиях (~25% для аэросила и ~40% для сивола), когда, судя по рис. 2, поверхностные МЭС-группы практически исчерпываются или блокируются образовавшимся привитым слоем. В случае аэросила, как немодифицированного, так и модифицированного, общая скорость сополимеризации практически не отличается от таковой в гомогенной системе (опыты 2, 3, 7). При этом ММ продуктов незначительно возрастают с увеличением конверсии. В случае сивола скорость процесса и ММ сополимеров существенно по-

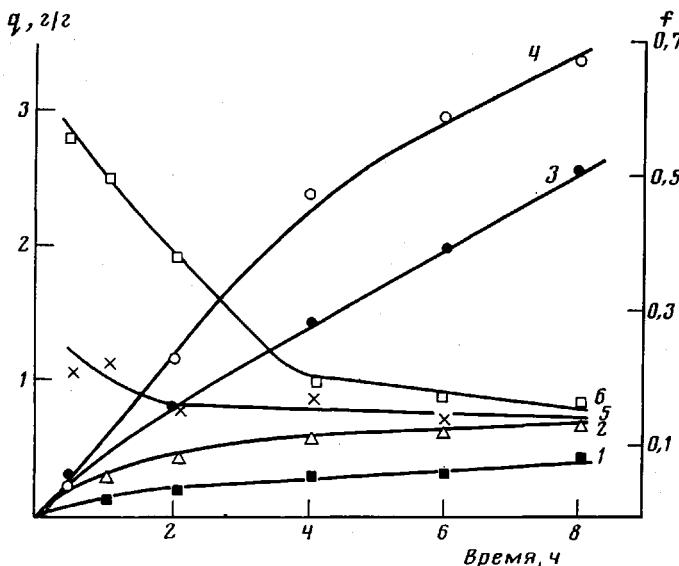


Рис. 2. Зависимость выхода q привитого (1, 2) и непривитого сополимеров (3, 4), а также эффективности прививки f (5, 6) от времени в присутствии аэросила (1, 3, 5) и сивола (2, 4, 6). Мономерная смесь азеотропного состава

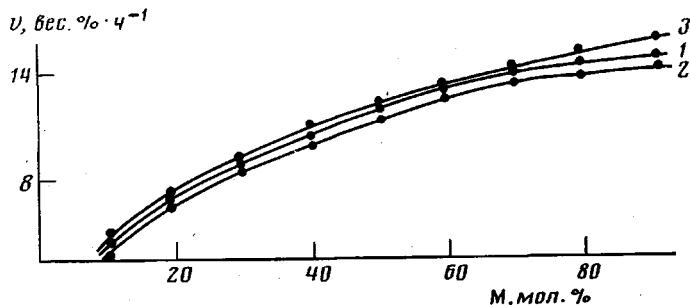


Рис. 3. Зависимость общей скорости сополимеризации стирола и акрилонитрила от содержания акрилонитрила в мономерной смеси M в присутствии немодифицированного (1) и МЭС-замещенного сивола (2); 3 – без наполнителя

вышаются. Несмотря на то, что нет большого различия в значениях скоростей сополимеризации на немодифицированном и модифицированном сиволе (опыты 10, 13), ММ непривитого сополимера, полученного в присутствии МЭС-замещенного сивола, существенно увеличивается (в ~2 раза).

Эти данные могут свидетельствовать о том, что при наличии двух факторов – химического и стерического, привносимых наполнителем и влияющих на кинетику процесса, по мере протекания реакции последний фактор становится превалирующим. Из результатов следует, что основным фактором, влияющим на проявление гель-эффекта в такой системе, является наличие высокоразвитой поверхности раздела фаз. В связи с этим можно полагать, что в процессе химической прививки полимера в отличие от непривитой сополимеризации происходит равномерное распределение полимера на поверхности отдельных частиц, в результате чего сохраняются высокая дисперсность твердой фазы на всем протяжении процесса и влияние ее на кинетику процесса до глубоких степеней превращения мономеров.

Представляло интерес изучить влияние твердой поверхности на состав образующихся сополимеров. Исследовали как привитые, так и непривитые сополимеры, полученные при варьировании состава сомономерной

смеси от 10:90 до 90:10 и степени превращения мономеров не более 5–10%. Количественное определение состава сополимеров проводили методом внутренней нормализации площадей пиков акрилонитрила и стирола на хроматограммах летучих продуктов пиролиза (рис. 4) с учетом относительных коэффициентов чувствительности определяемых компонентов [7].

Как видно из табл. 1 и рис. 5, присутствие в зоне реакции немодифицированного наполнителя (и аэросила и сивола) при всех соотношениях акрилонитрила и стирола практически не сказывается на изменении состава сополимера по сравнению с ненаполненным сополимером, т. е. адсорбционного взаимодействия между поверхностью наполнителей и мономерами оказывается недостаточно для существенного нарушения состава сополимера. Присутствие в зоне сополимеризации МЭС-замещенного сивола приводит к образованию привитого сополимера, значительно обогащенного звеньями акрилонитрила (рис. 5, табл. 1), что постепенно нивелируется с ростом конверсии. При этом отклонение состава привитого сополимера от непривитого наблюдалось не только в случае использования сивола с высоким содержанием МЭС-групп на поверхности (0,98 моль/кг; табл. 1), но и с содержанием этих групп, в 3 раза меньшим (0,28 моль/кг; рис. 5). Следует отметить, что в процессе непривитой сополимеризации, протекающей одновременно с привитой, избирательного действия поверхности на мономеры практически не наблюдается.

По уравнению Файнемана — Росса машинным способом линеаризации кривых произведен расчет констант сополимеризации стирола r_1 и акрилонитрила r_2 . Как следует из табл. 2, r_1 и r_2 в процессе непривитой сополимеризации в присутствии как модифицированной, так и немодифицированной поверхности сивола практически не отличаются от r_1 и r_2 , характеризующих ненаполненную систему. Однако при привитой сополимеризации значение r_2 увеличивается почти в 3 раза, а r_1 несколько снижается. Судя по увеличению значения r_1, r_2 , в привитых цепях возрастает хаотичность распределения звеньев. Изменение констант сополимеризации мономеров в процессе привитой полимеризации может свидетельствовать об изменении реакционной способности мономеров в присутствии МЭС-групп или быть связанным с повышением локальной концентрации акрилонитрила в поверхностной зоне.

Однако при рассмотрении результатов необходимо отметить два фак-

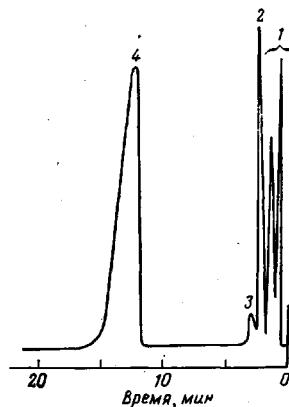


Рис. 4. Хроматограмма летучих продуктов пиролиза привитого сополимера стирола с акрилонитрилом. 1, 3 — низкокипящие компоненты, образующиеся при деструкции модифицированного сивола, 2 — акрилонитрил, 4 — стирол

Таблица 2
Константы сополимеризации стирола и акрилонитрила в гомогенном и гетерогенном процессе

Наполнитель	Содержание акрилонитрила в мономерной смеси, мол. %	непривитой сополимер			привитой сополимер		
		r_2	r_1	r_1, r_2	r_2	r_1	r_1, r_2
—	10–90	0,023±0,013	0,831±0,26	0,019	привитого сополимера нет	—	—
Немодифицированный сивол	10–90	0,026±0,005	0,636±0,12	0,020	привитого сополимера нет	—	—
МЭС-замещенный сивол *	10–90	0,030±0,008	0,682±0,12	0,020	0,085±0,005	0,380±0,11	0,032
	10–40	—	—		0±0,004	0,119±0,03	0
	40–90	—	—		0,087±0,005	0,471±0,18	0,041

* [МЭС] = 0,28 моль/кг.

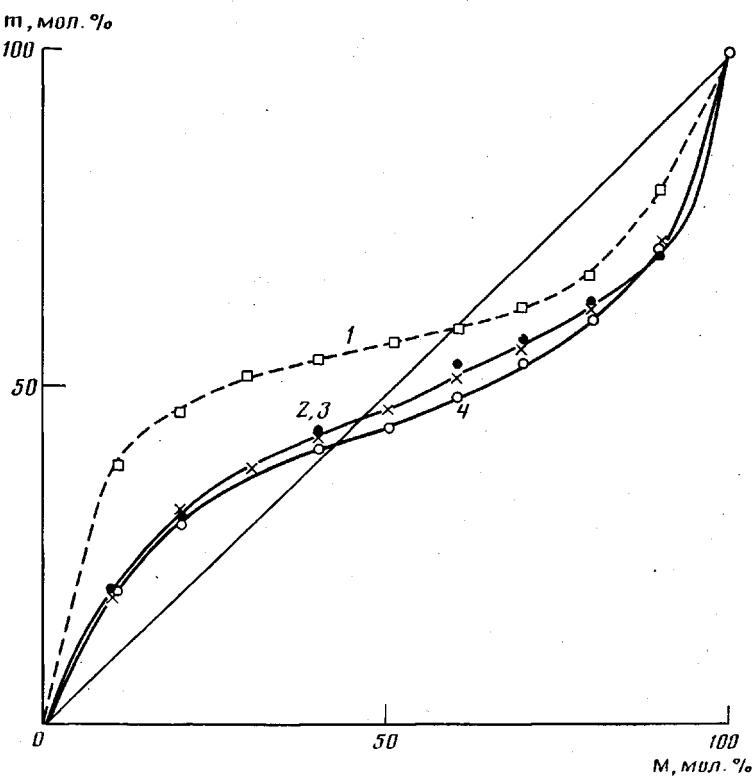


Рис. 5. Зависимость состава привитого (1) и непривитого сополимера (2-4) от состава мономерной смеси в присутствии МЭС-замещенного (1, 2) и немодифицированного сивола (3); 4 – без сивола

та. Во-первых, оценка адсорбционного потенциала наполнителей показала, что МЭС-замещенный сивол обладает потенциалом более низким, чем сивол немодифицированный (рис. 6), т. е. в данном случае нельзя связывать избирательное действие наполнителя с его адсорбционной активностью. Во-вторых, использование в качестве наполнителя аэросила с концентрацией МЭС-групп 0,47 моль/кг не приводит к нарушению состава привитого сополимера, т. е. для проявления избирательного действия поверхности на сомономеры модификация ее МЭС-группами является условием необходимым, но недостаточным.

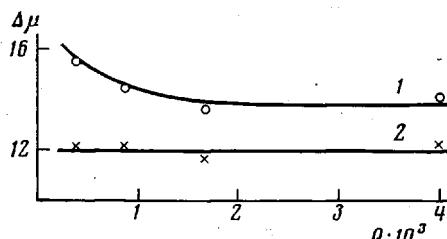


Рис. 6. Зависимость адсорбционного потенциала наполнителя $\Delta\mu$ от степени заполнения гидроксоаквакомплексами железа(III) $Q [Fe^{3+}] = 4 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л, температура комнатная. 1 – немодифицированный, 2 – МЭС-модифицированный сивол

По всей видимости, причина наблюдаемого изменения состава привитого сополимера кроется в суммарном факторе, складывающемся из химического влияния МЭС-групп на реакционную способность мономеров в совокупности со структурными особенностями сивола. С учетом основного структурного отличия сивола от аэросила — наличия развитой капиллярной системы — можно полагать, что обогащение привитого сополимера акрилонитрилом может быть следствием капиллярного эффекта, который приводит к возрастанию локальной концентрации акрилонитрила и повышению вероятности взаимодействия активной пары сомономеров — акрилонитрила и МЭС, т. е. в конечном итоге рассчитанные константы сополимеризации являются эффективными и зависимыми от кон-

центрации сомономеров. В подтверждение этому были рассчитаны значения r_1 и r_2 для мономерных смесей с различным диапазоном содержания акрилонитрила. Как видно из данных табл. 2, значения r_1 и r_2 в процессе привитой сополимеризации зависят от степени насыщения мономерной смеси акрилонитрилом, причем в случае полимеризации смеси мономеров, обедненной акрилонитрилом, повышается вероятность образования сополимера более регулярной структуры ($r_1r_2 \approx 0$).

Таким образом, представленные результаты свидетельствуют о большой роли не только природы функционального покрытия наполнителя, но и его структурных характеристик в создании гель-эффекта в наполненной полимеризационной системе, а также в изменении состава сополимера, формирующегося непосредственно в поверхностной зоне, и в регулярности распределения мономерных звеньев в макромолекулах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванчев С. С., Дмитренко А. В. Успехи химии, 1982, т. 51, № 7, с. 1178.
2. Иванчев С. С., Дмитренко А. В., Полозов Б. В., Демидова В. А., Дабагова А. К., Сергиенко Н. В. Пласт. массы, 1982, № 10, с. 20.
3. Иванчев С. С., Дмитренко А. В., Демидова В. А., Дабагова А. К. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 5, с. 1086.
4. Прянишников В. П., Гусынин В. Ф., Сорокин Н. Ф., Чепижный К. И. А. с. 579246 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1977, № 41, с. 80.
5. Будтов В. П. Докукина Л. Ф., Давыдова Э. Ф., Павлова Т. Н., Фрадкина Г. П., Подосенова Н. Г. Рукопись деп. в ВИНТИ. М., Деп. № 1242-77.
6. Определение активности твердых веществ потенциометрическим методом. Методическое указание к лабораторным работам. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1980.
7. Crassie N. Developm. Polymer Degradation. L: Appl. Sci. Publ., 1979. 214 р.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
18.II.1985

FEATURES OF COPOLYMERIZATION OF STYRENE AND ACRYLONITRILE IN SOLUTION IN THE PRESENCE OF DISPERSED SILICON DIOXIDE- CONTAINING FILLERS

Ivanchev S. S., Dmitrenko A. V., Demidova V. A., Shadrina N. Ye.

Summary

Features of copolymerization of styrene and acrylonitrile in solution in the presence of aerosil and microfiber sivol nonmodified and surface-modified by chemical grafting of (methacryloxyethyl)methyldiethoxysilane have been studied. An increase of the rate of heterogeneous copolymerization proceeding simultaneously with increasing of MM both of grafted and nongrafted to the surface copolymers was observed and explained by pseudo-gel effect due to the presence of a filler in the system. The selective action of modified surface of sivol on the composition of grafted styrene-acrylonitrile copolymer was found. The decrease of the relative reactivity of styrene in graft copolymerization comparing with heterogeneous nongrafted and homogeneous processes was shown.