

8. Пивоваров А. П., Луковников А. Ф. Химия высоких энергий, 1968, т. 2, № 3, с. 221.
9. Эпштейн Н. Структурная теория органической химии. М.: Мир, 1981, с. 168.
10. Барлтроп Дж., Кайл Дж. Возбужденные состояния в органической химии. М.: Мир, 1978, с. 275, 262.
11. Плотников В. Г., Майер Г. В. Оптика и спектроскопия, 1979, т. 47, № 1, с. 113.
12. Ноэс В. А., Филлипс Д. ЖВХО, 1966, т. 11, № 2, с. 141.
13. Кириллова Э. И., Малахова Г. П., Кузнецова С. В., Лугова П. И. В кн.: Матер. V конф. по проблеме «Старение и стабилизация полимеров». Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1980, с. 63.
14. Беренфельд В. М., Кронгауз В. А. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1972, т. 36, № 5, с. 1097.

Научно-исследовательский институт
химиков для полимерных материалов

Поступила в редакцию
6.XII.1984

УДК 541.64:542.952

СОВМЕСТНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНОМЕРОВ, АДСОРБИРОВАННЫХ НА КАОЛИНЕ

Литвиненко М. Л., Динер В. А., Полушкин В. А.

Модифицирование минеральных наполнителей полимерными веществами является важной задачей технологии композиционных материалов. При модифицировании каолинита — одного из распространенных природных минералов — может быть использована каталитическая активность его поверхностных центров, способных инициировать полимеризацию ряда мономеров. В работах [1, 2] описаны закономерности полимеризации стирола и изопрена, адсорбированных на каолините из газовой фазы; там же был установлен катионный механизм подобных реакций. Модифицированный таким методом наполнитель нашел практическое применение [3]. Поскольку на каолините возможна полимеризация лишь ограниченного круга мономеров, то дополнительные возможности регулирования свойств модифицирующего слоя может открыть совместная полимеризация нескольких мономеров.

В настоящей работе была поставлена задача исследования возможности сополимеризации стирола и изопрена, адсорбированных на каолините из газовой фазы, механизм раздельной полимеризации которых подробно изучен ранее [1, 2]. Катионная сополимеризация этих мономеров в гомогенных условиях описана в работах [4, 5].

Объектом исследования служила гомоионная Al-форма каолинита Просвяновского месторождения (обменная емкость 33,5 мкг-экв/г). Совместную полимеризацию проводили из газовой фазы в двухкамерных ампулах по методике [1]. Концентрацию мономеров в газовой фазе определяли соотношением жидких мономеров, находящихся в равновесии с их насыщенным паром.

Было установлено [1], что при полимеризации стирола, адсорбированного на каолините, одновременно образуются две фракции полистирола: молекулы обычного строения (фракция I) и молекулы, содержащие группы OH и C=O (фракция II). При полимеризации изопрена [2] кроме фракций I и II образуется нерастворимый микросетчатый полимер (фракция III). Учитывая эти особенности, при изучении

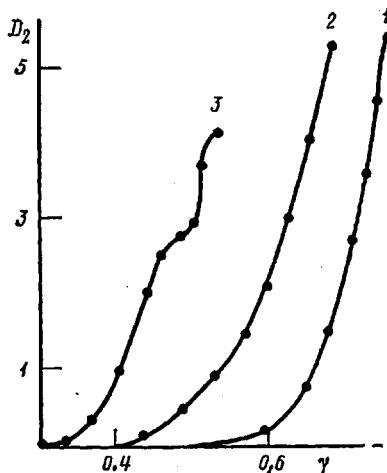


Рис. 1

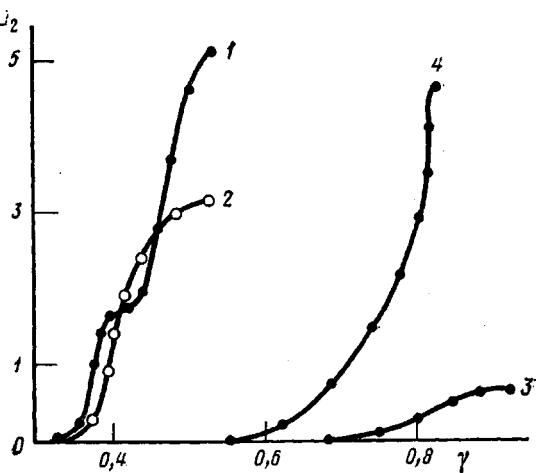


Рис. 2

Рис. 1. Кривые турбидиметрического титрования полистирола (1), полизопрена (2) и механической смеси полистирола и полизопрена (3)

Рис. 2. Кривые турбидиметрического титрования: 1 – 90% стирола+10% изопрена (20°); 2 – 50% α -метилстирола+50% изопрена (20°), 3 – 50% стирола+50% α -метилстирола (20°), 4 – 50% стирола+50% изопрена (80°)

продуктов совместной полимеризации находили соотношение фракций полимеров. Наличие в продуктах полимеризации фрагментов мономеров определяли по характеристическому поглощению в ИК- и УФ-спектрах.

Низкомолекулярный ПС и полизопрен, образующиеся при полимеризации на каолините, имеют общие растворители. Поэтому для отличия смесей гомополимеров от сополимеров оказался эффективным лишь метод турбидиметрического титрования. При турбидиметрическом титровании смесей исследуемых гомополимеров проявлялся четкий перелом, который должен отсутствовать на кривой титрования сополимера (рис. 1).

При анализе нерастворимых фракций минеральную подложку растворяли в НF, выделенный полимер тщательно экстрагировали растворителями в аппарате Сокслета и определяли его состав по ИК-спектру.

Результаты, полученные при совместной полимеризации смесей стирола и изопрена из их паров при 20° и различной концентрации мономеров в газовой фазе, представлены в таблице; аналогичные данные приведены для раздельной полимеризации указанных мономеров.

Главный результат этой серии опытов заключается в том, что при совместной полимеризации не только не образуются сополимеры, но и гомополимеризация стирола, несмотря на его присутствие в адсорбционном слое, подавляется вплоть до полного исчерпания изопрена. После полного расхода изопрена начинается гомополимеризация стирола.

Присутствие стирола в адсорбционных слоях значительно сказывается на соотношении продуктов полимеризации изопрена. Следствием роста парциального давления стирола в газовой фазе, а следовательно и его поверхности концентрации, является понижение количества сшитой фракции III полизопрена при одновременном увеличении доли фракции II. Влияние стирола на состав полизопрена может быть объяснено с позиций предложенного в работе [2] механизма полимеризации изопрена, адсорбированного на каолините из газовой фазы. Образование микросетчатого сшитого полизопрена связано с полимеризацией одновременно по двум двойным связям молекул мономера в начальный период полимеризации. Его количество определяется поверхностью концентрацией активных центров и удельной поверхностью каолина. При совместной полимеризации часть центров занята молекулами адсорбированного стирола. Поэтому с ростом его поверхности концентрации количество сшитого полизопрена, отнесенное к массе порошка, снижается.

Внедрение в мертвые молекулы полизопрена гидроксильных групп (с последующим превращением в карбонильные) происходит в результате протонирования связей C=C на кислотных поверхностных центрах каолина и присоединения молекулы воды. Для взаимодействия с молекулой H₂O мертвая молекула полизопрена должна проникнуть в этот центр. Стирол является растворителем фракции I полизопрена. Поэтому присутствие стирола в слое полизопрена, заполимеризованного на каолините, повышает поверхностную подвижность молекул полизопрена, они чаще оказываются на активных центрах, что способствует их превращению во фракцию II. Кроме того, для атаки кислотных центров молекула полизопрена должна обладать сегментальной подвижностью, которая, очевидно, также повышается в присутствии растворителя. Предположение о том, что в реакции образования фракции

Состав продуктов полимеризации

Состав жидкой мономерной смеси, %	Состав продуктов полимеризации, % к массе каолина					
	общее количество	полизопрен			полистирол (общее количество)	сополимер
		I фракция	II фракция	III фракция		
Изопрен – 100	15	25	1,5	11	–	–
Изопрен + стирол (90 + 10)	15	2,5	5,5	7	0	0
Изопрен + стирол (50 + 50)	15	5	7	3	0	0
Изопрен + стирол (10 + 90)	15	0	14,5	0,5	0	0
Изопрен + этилбензол (50 + 50)	15	4	10	1	–	–
Изопрен + гексан (50 + 50)	15	12	0	3	–	–
Изопрен + стирол (50 + 50) *	0	0	0	0	0	15

* Сополимеризация при 80°.

II полизопрена стирол играет роль растворителя, подтверждается тем, что при замене в газовой фазе стирола на этилбензол также повышается доля фракции II. При ограничении же подвижности молекул полизопрена в полимерном слое на поверхности частиц каолинита, что достигается введением в паровую fazу осадителя полизопрена (гексана), образование фракции II полизопрена полностью подавляется (таблица).

Отсутствие сополимеризации стирола и изопрена на каолине трудно объяснить, исходя только из представителей катионной полимеризации. Известны случаи, когда катионная сополимеризация невозможна вследствие большого различия активности мономеров. Так, при совместной полимеризации стирола с винилбутиловым эфиром наблюдается лишь гомополимеризация последнего [6]. В работе [4] установлен следующий ряд активности мономеров в катионной полимеризации: α -метилстирол > изопрен > стирол. Для выяснения роли соотношения активности мономеров была исследована совместная полимеризация α -метилстирола и изопрена, а также α -метилстирола и стирола, адсорбированных на каолините.

Для совместной полимеризации α -метилстирола и изопрена характерны те же закономерности, которые наблюдались при полимеризации стирола и изопрена. Вначале полимеризовался изопрен, а после его полного расхода α -метилстирол. Присутствие в адсорбционном слое α -метилстирола (как и стирола) способствует росту доли фракции II и снижению количества фракции III полизопрена. Сополимер изопрена и α -метилстирола обнаружен не был. Вместе с тем при совместной полимеризации α -метил-

стирола и стирола — мономеров, еще более отличающихся по активности — был получен сополимер, что хорошо видно при сравнении кривых турбидиметрического титрования 1 (рис. 1) и 3 (рис. 2). При гомополимеризации α -метилстирола на каолините образуются димеры, которые не осаждаются метанолом.

Таким образом, опыты по полимеризации сомономеров с различным положением в ряду активности убедительно показали, что активность мономеров не определяет характер совместной полимеризации в адсорбционных слоях каолинита.

Запишем возможные реакции для первого акта продолжения цепи при совместной полимеризации стирола и изопрена



где M_1 — изопрен, M_2 — стирол, надстрочный индекс относится к соответствующему карбкатиону. Согласно нашим экспериментальным данным, реализуются только реакции (1) и (4) с последующим присоединением молекул изопрена. Реакцию (4) нельзя исключить как вероятную, поскольку для идентификации одного звена стирола чувствительность ИК- и УФ-спектроскопии может оказаться недостаточной. Реакции (2) и (3), в которых к карбкатиону присоединяется молекула стирола, оказываются «запрещенными».

По-видимому, невозможность сополимеризации изопрена и стирола следует связать со спецификой полимеризации мономеров, находящихся в адсорбированном состоянии. В таких процессах реакции продолжения цепи предшествует миграция молекул мономера по поверхности к активному центру [7]. Поэтому в значение эффективной энергии активации E_{eff} всегда входит диффузионная компонента. Нами были измерены значения E_{eff} гомополимеризации стирола и изопрена, адсорбированных на каолините, которые в интервале 20–80° составили соответственно 20 и 5 кДж/моль.

Такое существенное различие E_{eff} может быть обусловлено стерическими затруднениями, испытываемыми молекулой стирола при перемещении по поверхности каолинита. Тогда повышение температуры должно способствовать росту подвижности молекул стирола в большей степени, чем изопрена. Поэтому при справедливости наших предположений образование сополимера изопрена и стирола станет возможным при более высокой температуре.

Действительно, в процессе совместной полимеризации при 80° был получен сополимер стирола и изопрена. Сополимеризация имела место как при образовании сшитой, так и растворимой фракций. На рис. 2 приведена кривая титрования растворимой фракции сополимера. На рис. 3 показаны ИК-спектры фракции II полизопрена, а также растворимого сополимера стирола и изопрена.

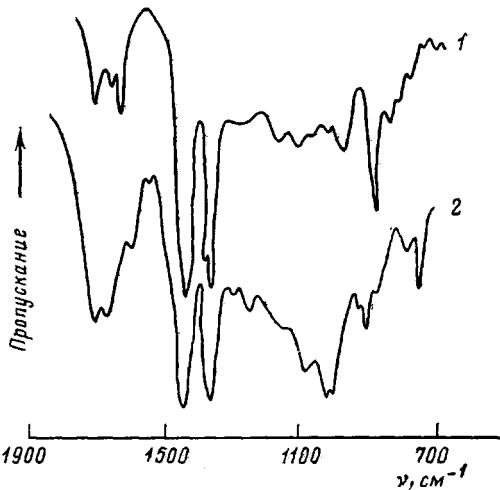


Рис. 3. ИК-спектры: 1 — фракция II полизопрена, 2 — растворимый сополимер стирола и изопрена

Возможность сополимеризации стирола и α -метилстирола при более низкой температуре, по-видимому, обусловлена их схожим строением и, следовательно, близкой поверхностной подвижностью.

Таким образом, проведенное исследование показало, что при совместной катионной полимеризации мономеров, адсорбированных на твердом теле, решающее значение приобретает поверхностная подвижность молекул сомономеров, а не их активность. Резкое различие подвижности может привести к подавлению не только сополимеризации, но и гомополимеризации наименее подвижного мономера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полушкин В. А., Динер В. А., Локуциевский В. А., Хан И. Г. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 6, с. 420.
2. Полушкин В. А., Динер В. А., Зеленер З. Ф., Локуциевский В. А., Якутин В. И. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 10, с. 2098.
3. Динер В. А., Полушкин В. А., Трифонова Н. А., Тагарников Н. Г., Лапин В. В., Цетлин Б. Л. А с. 962400 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1982, № 36, с. 131.
4. Липатова Т. Э., Гантмахер А. Р., Медведев С. С. Докл. АН СССР, 1955, т. 100, № 5, с. 925.
5. Спирин Ю. Л. Реакции полимеризации. Киев: Наук. думка, 1977, с. 80.
6. Катионная полимеризация/ Под ред. Плеша П. М.: Мир, 1966, с. 473.
7. Динер В. А., Полушкин В. А., Цетлин Б. Л. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 11, с. 2377.

Центральный научно-исследовательский
институт бумаги

Поступила в редакцию
19.XII.1984

УДК 541(64+24)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ММР В УСЛОВИЯХ НЕОДНОРОДНОСТИ ПОЛИМЕРА В РЕАКТОРЕ

Шпаков П. П., Солодкий В. В.

В настоящее время в связи с повышением требований к качеству полимера в производстве СКИ широкое развитие получили работы по созданию автоматических систем управления процессом полимеризации, при этом для контроля качества полизопрена используются данные, полученные методом ГПХ [1]. СКИ является линейным полимером с высоким содержанием 1,4-цис-звеньев (>98%) и поэтому качественные характеристики каучука определяются ММР. Конечной целью управления ММР полимера является стабилизация параметров готового продукта (вязкости по Мунц и пластичности полимера). При этом на вязкость по Муни оказывает большое влияние низкомолекулярная, а на пластичность высокомолекулярная составляющая ММР.

Известно, что однозначная корреляция между средней ММ (M_n , M_w , M_z и т. д.) и интенсивностью качественного параметра ансамбля макромолекул возможна только тогда, когда интенсивность свойства прямо пропорциональна ММ монодисперсной фракции и когда тип усреднения интенсивностей качественного параметра монодисперсных фракций, составляющих полидисперсный полимер, соответствует правилу аддитивности [2]. В случае полизопрена справедливо соотношение Марка – Куна – Хаувинка для монодисперсных фракций [3]

$$[\eta]_i = k M_i^{0.745}, \quad (1)$$