

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXX

1988

№ 3

УДК 541.64:547.538.141

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ И АКРИЛОНИТРИЛОМ

Никифоренко В. С., Зайцев Ю. С., Кучер Р. В.

Для системы стирол — метилметакрилат — акрилонитрил построена поверхность скорости процесса сополимеризации при температурах 60, 75 и 85°. Проведен физико-химический анализ полученных экспериментальных данных.

Систематического физико-химического анализа процесса сополимеризации в системе стирол — ММА — акрилонитрил до настоящего времени проведено не было, несмотря на значительный интерес исследователей [1—3]. Для построения физико-химической диаграммы может быть использован выход продукта реакции за единицу времени [4], т. е. скорость сополимеризации. Это позволит выявить общие закономерности протекающего процесса, а также сделать выводы о механизме протекающих реакций.

Использовали очищенные свежеперегнанные мономеры с содержанием основного вещества не ниже 99,7%. Скорость процесса определяли как дилатометрически, так и гравиметрически. При дилатометрических измерениях коэффициент контракции рассчитывали на основе состава образующегося сополимера, учитывая коэффициент контракции отдельных мономеров [5]. Состав сополимера определяли по методике [6] методом ИК- или масс-спектроскопии. Гравиметрические измерения проводили для контроля дилатометрических в областях аномальных изменений скорости, а также в отдельных точках областей поверхности.

Физико-химическую диаграмму, названную нами поверхностью скорости сополимеризации в системе стирол — ММА — акрилонитрил, строили следующим образом. Экспериментально был получен массив кривых зависимости скорости процесса сополимеризации в указанной системе как функции состава исходной мономерной смеси для 15 линий при постоянном отношении двух мономеров и изменяющейся концентрации третьего. На треугольнике составов системы, перпендикулярно к его поверхности, для каждой точки составов была обозначена скорость сополимеризации. Соединив полученные точки поверхностью, получили поверхность скорости системы стирол — ММА — акрилонитрил при 60 (рис. 1, а), 75 (рис. 1, б) и 85° (рис. 1, в).

Камбе [7], изучая эту систему, привел данные, которые позволили нам рассчитать скорость процесса (таблица). Сравнение полученных величин с общим ходом поверхности скорости, построенной нами при той же температуре, но в присутствии инициатора перекиси бензоила (рис. 1, б; таблица) показало, что качественная картина изменения скорости, полученная Камбе, соответствует нашим данным, кроме опыта 1, скорость которого явно завышена.

Скорость сополимеризации метилметакрилата с акрилонитрилом и стиролом в присутствии 0,463 мол. % азо-бис-изобутиронитрила при 60°, рассчитанная по данным работы [7]

Состав исходной мономерной смеси, мол. %			Скорость, %/ч	Состав исходной мономерной смеси, мол. %			Скорость, %/ч
ММА	акрилонитрил	стирол		ММА	акрилонитрил	стирол	
28,2	45,5	26,3	10,48	18,9	29,5	51,6	5,61
5,0	30,8	64,2	7,22	32,6	52,7	14,7	8,80
54,9	28,4	16,7	7,50	30,0	15,0	55,0	4,76
16,0	69,3	14,7	9,76	18,0	20,0	62,0	4,70

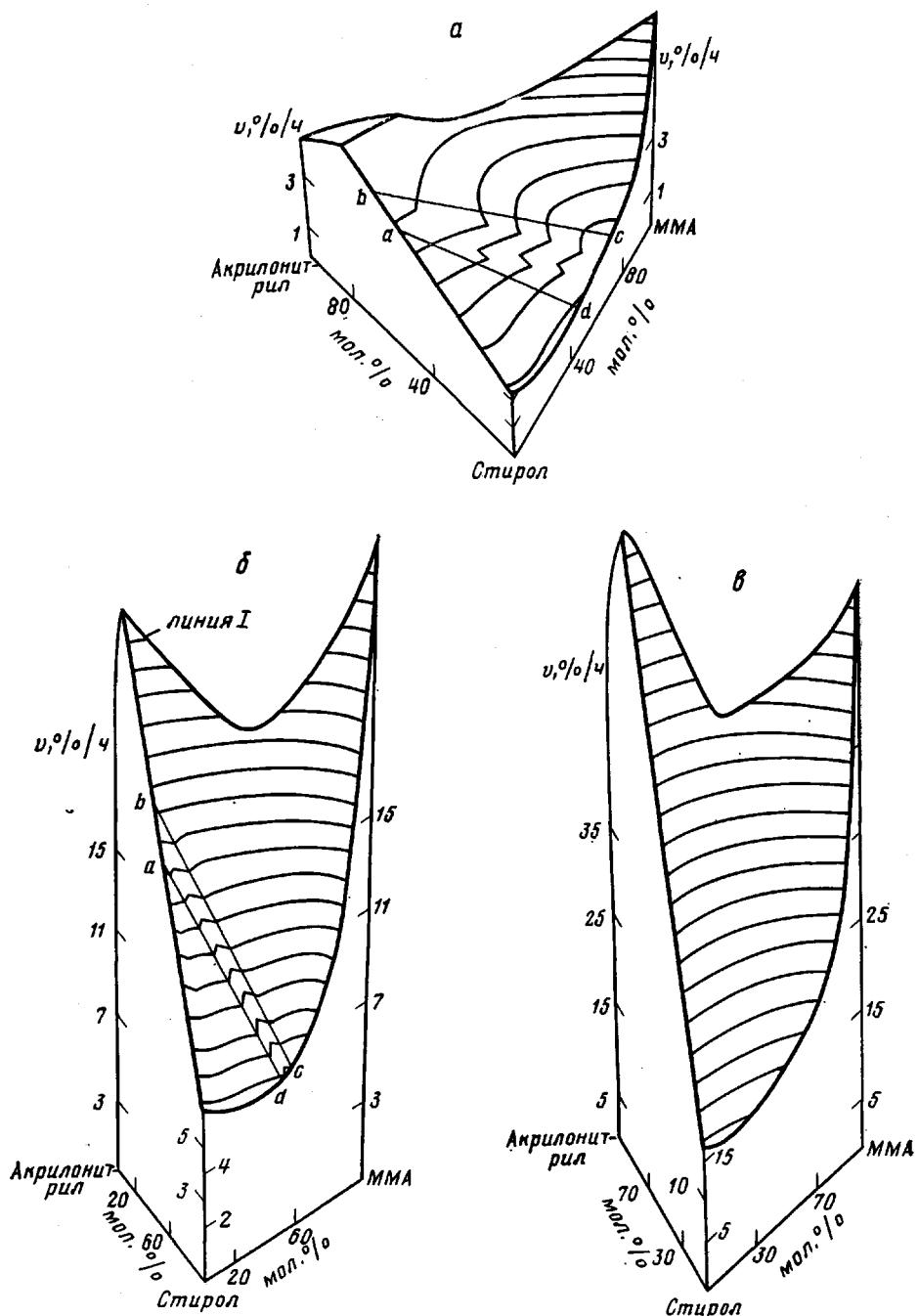


Рис. 1. Поверхности скорости сополимеризации для системы стирол – MMA – акрилонитрил как функция состава мономерной смеси при 60 (a), 75 (б) и 85° (c). [ПБ] = 0,1 мол. % от смеси мономеров

Поверхность скорости процесса сополимеризации системы стирол – MMA – акрилонитрил является собой поверхность двухмерного пространства с общей кривизной для всего исследованного интервала температур. Расчет¹ функциональной зависимости между составом системы и скоростью на основе общих законов радикальных процессов и физических констант составных частей системы по методу [8] показал, что общая кривизна поверхности скорости определяется свободнорадикальным характером процесса. Кроме того, на экспериментальных кривых скорости

¹ Расчет проведен А. Г. Матвиенко.

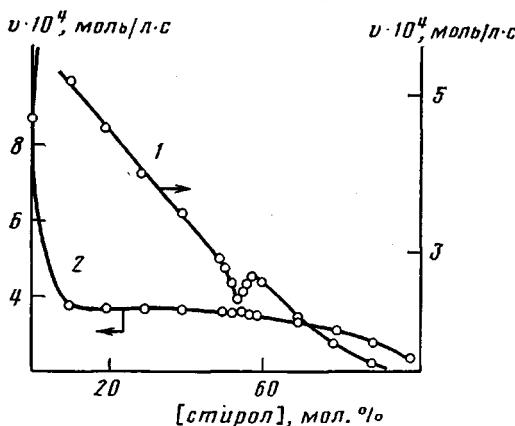


Рис. 2. Кривые скорости сополимеризации системы стирол – MMA – акрилонитрил при постоянном равномольном соотношении MMA : акрилонитрил. 1 – экспериментальная зависимость при 75° и $[ПВ]=0,1$ мол.%; 2 – зависимость, рассчитанная из общих положений теории радикальных процессов

сополимеризации указанной системы наблюдаются локальные изменения степени кривизны пространства (рис. 2), обусловленные индивидуальными особенностями системы при данных составах мономерных смесей.

Рассмотрим феноменологическое описание поверхности скорости на примере поверхности, полученной при температуре сополимеризации 75° .

Наибольшая скорость сополимеризации стирола с MMA и акрилонитрилом наблюдается при больших концентрациях метилметакрилата в смеси мономеров (до 26%/ч – при гомополимеризации). Уменьшение концентрации MMA сопровождается значительным понижением скорости сополимеризации: наименьшая скорость процесса – в области больших концентраций стирола. Уменьшение концентрации акрилонитрила до значений, лежащих на прямой 1 (рис. 1, б), приводит к увеличению скорости процесса. Максимальное значение скорости на прямой 1 принадлежит составу бинарной смеси акрилонитрил : стирол = 80 : 20 мол. % (24%/ч), минимальное – кривой скорости, отвечающей исходной мономерной смеси MMA : акрилонитрил = 53 : 47 мол. %. Количество АН в смеси мономеров, лежащие за прямой 1, приводят к уменьшению скорости процесса; минимальное значение скорости процесса в области больших концентраций акрилонитрила соответствует скорости гомополимеризации, значение которой получили экстраполяцией поверхности скорости на 100%-ную концентрацию акрилонитрила.

Наибольший интерес представляет «аномальный» ход поверхности скорости, который ограничивает область *abcd*. Здесь наблюдается небольшое возрастание скорости, которое переходит в минимальное, приблизительно равное нормальной скорости процесса в данной области составов мономерных смесей. Затем, переходя через небольшой максимум, скорость следует за общим характером изменения поверхности скорости. Изменение температуры сополимеризации от 75 до 60 и от 75 до 85° не привело к изменению общего характера поверхности скорости. Но при 60° расширяется область аномального хода скорости процесса, в то время как при 85° зависимость скорости от состава исходной мономерной смеси характеризовалась отсутствием экстремальных точек.

При рассмотрении ортогональной проекции поверхности скорости системы стирол – MMA – акрилонитрил (рис. 3) можно выделить восемь областей, в которых имеется точка пересечения изолиний скоростей. Как следует из работы [9], это позволяет утверждать, что для составов полимеризующихся мономерных систем, определяющих конкретную область треугольника составов, присуща общность свойств.

Чтобы выяснить, в чем выражается данная общность, рассмотрим про-

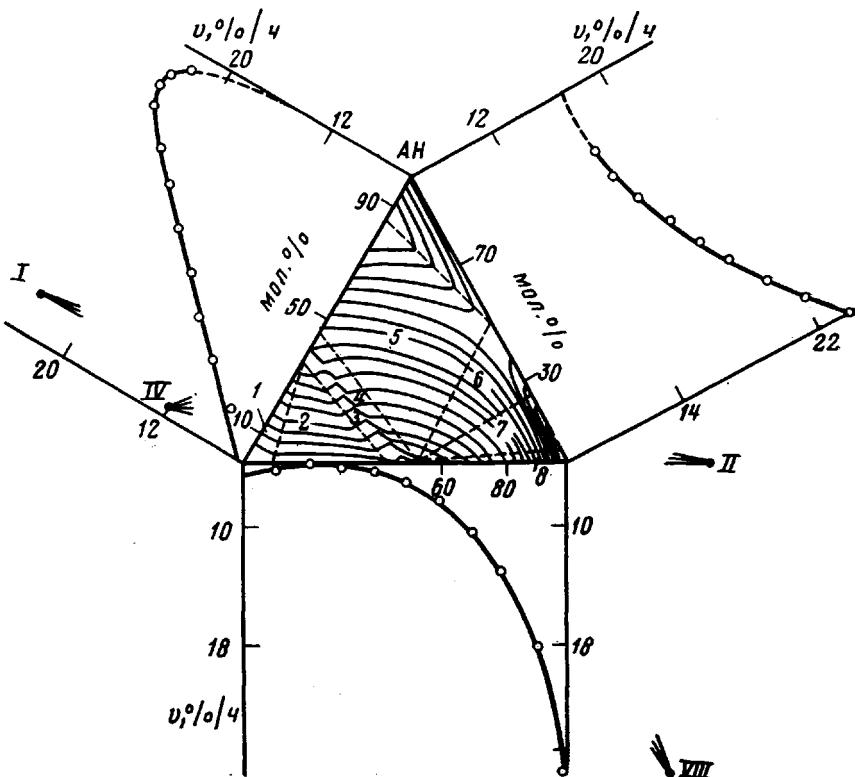


Рис. 3. Ортогональная проекция поверхности скорости сополимеризации системы стирол — MMA — акрилонитрил, полученной при 75°. Области, характеризуемые общностью свойств, выделены на поверхности штриховыми линиями, фигуративные точки обозначены римскими цифрами. Линии изоскоростей проведены через 1%/ч, начиная с изолиний в 6%/ч

цесс преобразования молекул мономера в полимер исходя из схемы
 мономерная смесь
 стирол — MMA — акрилонитрил \rightarrow промежуточное полимеризационное состояние \rightarrow сополимер, растворенный в мономерной смеси

Обозначим через X_i и Y_i ($i=1, 2 \dots n$) мольные доли компонентов в мономерной смеси и в сополимере соответственно, а через m — число молей мономерной смеси. Пусть первоначально имеем m молей мономерной смеси состава $X_1, X_2 \dots$ и пусть из этой смеси мог бы образоваться сополимер состава $Y_1, Y_2 \dots Y_{(n+1)}$. Допустим, что при какой-то постоянной температуре за конкретный промежуток времени часть мономеров прореагировала. При этом состав мономерной смеси изменился. В результате совершившегося процесса останется $(m+\Delta m)$ молей смеси мономеров состава $X'_1, X'_2 \dots$, причем $\Delta m < 0$ (Δm — количество молей исходной мономерной смеси, пошедшей на образование сополимера состава $Y'_1, Y'_2 \dots$).

Очевидно, изменение числа молей некоторого компонента i в растворе равно взятому с обратным знаком количеству молей i , перешедшему в сополимер, следовательно,

$$(m+\Delta m)X'_i - mX_i = Y'_i\Delta m \quad (1)$$

Отсюда после несложных преобразований находим

$$m \frac{X'_i - X_i}{\Delta m} = Y'_i - X'_i \quad (2)$$

При $\Delta m \rightarrow 0$ (т. е. на той стадии реакции, которую в химии полимеров принято называть начальной стадией) будет $X_i - X'_i \rightarrow X_i$; $Y_i - Y'_i$.

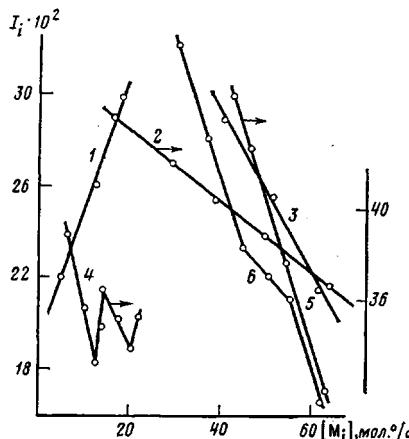


Рис. 4. Интенсивность использования мономера из смеси стирол – ММА – акрилонитрил как функция содержания мономера в смеси. Кривые получены на основе расчетных составов сополимера (1–3) и на основе экспериментальных данных по составам (4–6) при постоянном мольном соотношении стирол : ММА = 73,23 : 26,77 в мономерной смеси стирол – ММА – акрилонитрил (4–6). 1, 4 – ММА; 2, 5 – стирол; 3, 6 – акрилонитрил

По определению производной из уравнения (2) получаем

$$m \frac{dx}{dm} = Y_i - X_i \quad (3)$$

или

$$\frac{d(\ln X_i)}{d(\ln m)} = \frac{Y_i}{X_i} - 1 \quad (4)$$

Значит, отношение Y_i/X_i будет характеризовать относительную долю мономера i , перешедшего в макромолекулярную цепь, а функция $Y_i/X_i = f(X_i)$ будет указывать на интенсивность использования i -го мономера I_i в конкретной смеси мономеров.

Величину Y_i для конкретной мономерной смеси мономеров можно определить двояко – экспериментально или рассчитать, используя известное уравнение состава терполимеров [10], выведенное исходя из классической схемы сополимеризации трех мономеров. При этом необходимо отметить следующее: уравнение состава терполимера получено из формально-логических построений, которые основаны на допущениях, названных Багдасарьяном [11] «идеальной реакционной способностью» участвующих в реакции частиц при протекании сополимеризации согласно классической схеме процесса [10, 12]. Поэтому функция $I_i = f(X_i)$, полученная из расчетного состава сополимера, не будет учитывать состояние системы [4]. В то же время, если в системе есть причины, приводящие к изменению интенсивности использования мономера, для мономерных смесей, где влияние их проявляется, мы должны наблюдать отклонения от расчетных величин I_i .

Действительно, как видно из сравнения величин интенсивности использования мономера, полученных из расчетного и экспериментально определенного состава (рис. 4), они значительно отличаются. Так, для стирола и акрилонитрила расчетная кривая является строго монотонно убывающей, а для ММА строго монотонно возрастающей функцией. Интенсивности использования мономера, полученные из экспериментально определенных составов, для стирола и акрилонитрила сохраняют направление изменения функции, а для метилметакрилата наблюдаются участки, на которых ее направление изменяется на противоположное. Монотонный характер кривой для стирола сохраняется, тогда как для акрилонитрила и метилметакрилата монотонность функции нарушается, причем изменения наблюдаются в области $abcd$, характеризующейся экс-

тремальным ходом кривых скорости (рис. 1, а, б). Для акрилонитрила в этой области можно отметить резкое увеличение количества его молекул, вошедших в макромолекулярную цепь. Интенсивность использования метилметакрилата является экстремальной (рис. 4, кривая 1), местоположения экстремумов которых совпадает с линиями, ограничивающими область *abcd*.

Чем же можно объяснить экстремальное изменение скорости при одновременном изменении интенсивности использования полярных мономеров — метилметакрилата и акрилонитрила?

Если допустить, что кинетическая схема процесса верна, что подтверждают ранее проведенные исследования [12—14], то причину такого эффекта можно искать в появлении изменений в системе в результате образования сополимера. Известно [15], что введение даже химически индифферентного вещества в мономерную систему может заметно изменить энергию активации процесса и его скорость. Однако в этом случае интенсивность использования мономеров должна быть функцией количества добавленного вещества, а не состава мономерной смеси.

Явление, которое может оказаться ответственным за изменение функции I_1 при одновременном изменении скорости процесса, еще в 1946 г. наблюдал Дебай с сотр. [16] при изучении зависимости молекулярной массы от состава смешанного растворителя. Им высказана идея о преимущественном сорбировании полимерной цепью молекул одного из компонентов смешанного растворителя. Термодинамическая теория избирательной сорбции, основанная на общей теории полимерных растворов Флори [17], приведена в работе [18]. Ряд авторов [19—24] указывает на то, что сополимер стирола с акрилонитрилом адсорбирует акрилонитрил, а сополимер стирола с метилметакрилатом — метилметакрилат из мономерных смесей. Причем максимум адсорбированных мономеров приходится на те составы сополимеров, в макромолекулярной цепи которых доля чередующихся диад максимальна. Значит, растущий макрорадикал может изменить концентрацию более активного мономера (акрилонитрила или метилметакрилата) в зоне реакции. Этот процесс приведет к изменению скорости процесса, а также и к симбатному изменению интенсивности использования данных мономеров. Максимальное проявление этого процесса мы должны наблюдать в области таких мономерных смесей, из которых образуется сополимер, имеющий в своей макромолекулярной цепи максимальную долю чередующихся диад. Действительно, как показал расчет структуры макромолекулярной цепи [14], максимум чередующихся диад типа ~стирол — акрилонитрил~ и ~стирол — MMA~ приходится на область *abcd* (рис. 1, б).

В процессе сополимеризации образуются два типа частиц — растущие макрорадикалы и неактивный (в смысле продолжения цепи) сополимер. Макрорадикал, как показано выше, влияет на концентрацию мономеров в зоне реакции. В то же время макромолекулярная цепь сополимера также будет сорбировать полярные молекулы акрилонитрила и метилметакрилата. Это должно приводить к тому, что с ростом конверсии часть полярных мономеров будет выводиться из зоны реакции, а значит интенсивность использования мономера с увеличением конверсии для конкретной мономерной смеси будет уменьшаться. Это мы наблюдали в случае мономерной смеси, применяемой для промышленного производства [25] тройного сополимера марки МСН (MMA : акрилонитрил : стирол = 31,15 : 13,56 : 55,29 мол./%).

Итак, физико-химический анализ начальной стадии сополимеризации стирола с акрилонитрилом и метилметакрилатом позволил нам сформулировать гипотезу о влиянии адсорбированных макромолекулярной цепью полярных мономеров на состав сополимера и скорость процесса. Инвариантами настоящего процесса являются чередующиеся диады в макромолекулярной цепи, которые служат центром присоединения для полярных мономеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Walling G., Briggs E. R. // J. Amer. Chem. Soc. 1945. V. 67. № 9. P. 1774.
2. Сополимеризация/Под ред. Хэм Д. М., 1971. 616 с.
3. Зайцев Ю. С. Дис. ... докт. хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1978. 349 с.
4. Горощенко Я. Г. Физико-химический анализ гомогенных и гетерогенных систем. Киев, 1978. 490 с.
5. Хувинк Р., Ставерман А. Химия и технология полимеров. Т. 1. М., 1965. С. 178.
6. Зайцев Ю. С., Зайцева В. В., Андреев А. П., Поттоева Т. В. // Пласт. массы. 1976. № 10. С. 53.
7. Kambe I. // J. Macromolec. Sci. Chem. 1973. V. 7. № 2. P. 547.
8. Цепалов В. О. // Журн. физ. химии. 1961. Т. 35. № 5. С. 1086.
9. Палатник Л. С., Ландау А. И. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах. Харьков, 1961. 347 с.
10. Alfrey T. Jr., Goldfinger G. // J. Chem. Phys. 1944. V. 12. № 2. P. 322.
11. Багдасарьян Х. Г. Теория радикальной полимеризации. М., 1966. 298 с.
12. Мягченков В. А., Френкель С. Я. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 7. С. 1261.
13. Kutscher R. V., Saitsev J. S. // Makromolek. Chem. 1974. B. 175. № 3. S. 881.
14. Никифоренко В. С. Дис. ... канд. хим. наук. Донецк: ИнФОУ АН УССР, 1980. 146 с.
15. Захаров А. Ю. Математические методы химической термодинамики. Новосибирск, 1982. С. 71.
16. Ewart R. H., Roe C. P., Debye P., McCartney J. R. // J. Chem. Phys. 1946. V. 14. № 4. P. 687.
17. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. N. Y., 1953. 672 p.
18. Shyltz A. R., Flory P. J. // J. Polymer Sci. 1954. V. 15. № 2. P. 231.
19. Orr A., Miltz J., Gilbert S. // Europ. Polymer J. 1981. V. 17. № 11. P. 1149.
20. Aleman J. // Rev. plast. mod. 1976. V. 32. № 241. P. 217.
21. Передереева С. И., Орлов И. Г., Черкашин М. И. // Успехи химии. 1975. Т. 44. № 4. С. 602.
22. Podesva J., Kratochvil P. // Sb. Prednasek. Macrotest. 1973. V. 2. P. 125.
23. Desvalois M. These doct. ing. Cent. univ. Haut-Rhin et Univ. Louis Pasteur Strasbourg, 1975. 150 p.
24. Семчиков Ю. Д., Смирнова Л. А., Князева Т. Е., Булгакова С. А., Воскобойник Г. А., Шерстяных В. И. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 704.
25. ГОСТ СССР 12271-76.

Украинский научно-исследовательский
институт пластмасс

Поступила в редакцию
22.IX 1986

PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS OF THE INITIAL STAGE OF COPOLYMERIZATION OF STYRENE WITH METHYL METHACRYLATE AND ACRYLONITRILE

Nikiforenko V. S., Zaitsev Yu. S., Kucher R. V.

Summary

For the styrene - methyl methacrylate - acrylonitrile system the surface of the copolymerization rate has been derived for 60, 75 and 85°. The physico-chemical analysis of obtained experimental data was performed.