

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА С АКРИЛОНИТРИЛОМ

Беляев В. М., Казанская В. Ф., Никитина С. Г.

Сополимеры стирола с акрилонитролом (САН) получили широкое распространение как химически стойкие прозрачные материалы, обладающие более высокой прочностью по сравнению с ПС общего назначения. Ранее нами было изучено ММР сополимера САН, синтезированного в присутствии пероксидов, традиционных для данной системы мономеров [1]. Было установлено, что химическая природа пероксида существенно влияет на молекулярную структуру сополимера.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния *трет*-бутилового перэфира жирных кислот (ПБЭЖК) фракции С₇–С₉ в сочетании с пероксидом лаурила (ПЛ) на прохождение процесса сополимеризации и ММР сополимера САН азеотропного состава.

Суспензионную сополимеризацию стирола с акрилонитрилом проводили в присутствии стабилизатора суспензии трикальцийфосфата и инициирующей системы ПЛ+ПБЭЖК по методике, указанной в работе [1]. ПБЭЖК фракции С₇–С₉ был получен при реакции хлорангидрида жирных кислот с натриевой солью *трет*-бутилгидропероксида в щелочной среде. Многократной промывкой водными растворами карбоната натрия и сульфита натрия ПБЭЖК очищали от исходных и промежуточных продуктов и идентифицировали по содержанию активного кислорода и методом ИК-спектроскопии по характерным полосам 1785 (C=O), 1190 и 1136 (–C—O—) и 850 см^{−1} (–O—O—). В полученных образцах ПБЭЖК содержание активного кислорода составляло 7,25–7,31% [2].

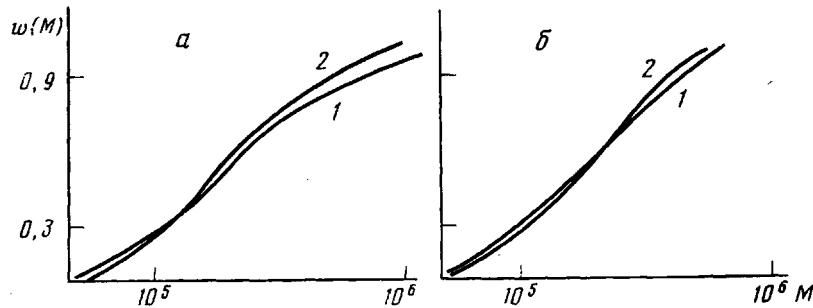
Седиментационные измерения проводили на ультракентрифуге Г-3180 (фирмы МОМ, Венгрия) в двухсекторной ячейке в МЭК с учетом концентрационных эффектов, секториального разбавления и диффузионного уширения. Коэффициенты седиментации рассчитывали по методу фиксированных координат [3]. Распределение по константам седиментации S_0 пересчитывали в распределение по ММ с использованием зависимости, полученной нами в работе [1]. Вискозиметрические измерения проводили с использованием вискозиметра Уббелоде с висячим уровнем в растворе МЭК при 303 К; время истечения МЭК составляло 65,6 с. Разветвленность САН оценивали по соотношениям $S_0=f([\eta])$, рассчитанным для САН при условии сохранения постоянного числа узлов ветвления макромолекулы разной длины. В качестве исходного соотношения для расчета использовали экспериментальную зависимость $S_0=f([\eta])$, полученную при малых степенях превращения сополимеров (10%) [1].

Бинарная инициирующая система при проведении суспензионной сополимеризации со ступенчатым температурным режимом позволяет осуществить полное превращение мономеров вследствие различия скорости термического распада используемых инициаторов. В табл. 1 представлены кинетические параметры термического распада ПЛ и ПБЭЖК – константа скорости распада инициатора $k_{\text{расп}}$ период полураспада $t_{1/2}$ и энергия активации E .

Как видно из табл. 1, период полураспада ПБЭЖК при 343 К составляет 52 ч, в то время как для ПЛ 3,4 ч. Сополимеризацию стирола с акрилонитролом азеотропного состава проводили и при 343 К до конверсии 85–90%, ПБЭЖК в этих условиях – практически инертная добавка. При 393 К, когда период полураспада ПБЭЖК составляет 1,6 ч, поддерживается высокая концентрация радикалов до полного превращения мономеров. Условия синтеза САН азеотропного состава представлены в табл. 2. Здесь же представлены ММР продуктов сополимеризации.

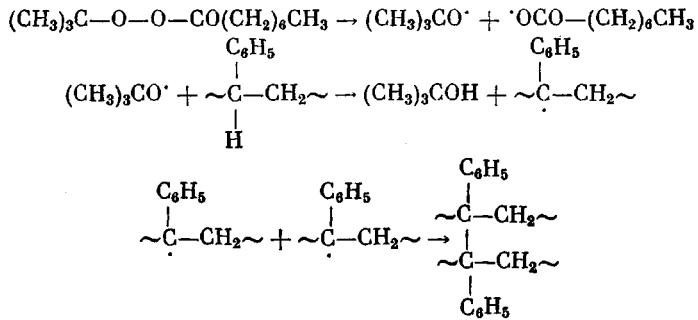
Образцы сополимера, полученные в одинаковых условиях, дают хорошо воспроизводимые ММР. В аналогичных условиях проведена сополимеризация стирола с акрилонитрилом в присутствии одного ПЛ. Из сопоставления ММР видно, что применение бинарной инициирующей системы ПЛ+ПБЭЖК приводит к появлению фракций сополимера с $\text{MM} > 10^6$

(рисунок) и увеличению Z -средней ММ (табл. 2), причем высокомолекулярные фракции появляются на конечной стадии полимеризации (при конверсии 80%) при 393 К. В течение всего процесса сополимеризации, когда температура не превышает 343 К, практически как для бинарной



Интегральные кривые ММР сополимера САН при 100%-ной (а) и 80%-ной конверсии (б). Инициатор ПЛ+ПБЭЖК (1) и ПЛ (2)

системы инициаторов, так и для одного ПЛ (рисунок) ММР близки и фракции с $M > 10^6$ отсутствуют. При 393 К и конверсии >80% ПБЭЖК разлагается с образованием трет-бутоксильного и ацильного радикалов по предлагаемой схеме



Поскольку температура в конце процесса не превышает 393 К, дальнейшее превращение (фрагментация) радикалов перэфира маловероятно и нами не рассматривается. Образующиеся ацильные радикалы могут вступать во взаимодействие с остаточным мономером, меркаптаном и т. д. Наряду с этим известно, что трет-бутоксильные радикалы — активные агенты отрыва третичного атома водорода полимерной цепи ПС [4]. Представленная схема реакций позволяет объяснить появление высокомолекулярных фракций в полимере, которые могут образоваться при рекомбинации двух близлежащих макрорадикалов, возникающих при отрыве бутоксильными радикалами третичных водородных атомов от полимерной цепи, поскольку в сополимерах, полученных в присутствии одного ПЛ, высокомолекулярные фракции не образуются и при 393 К.

Синтезированные САН исследовали на присутствие длинноцепной разветвленности по методике работы [1] с использованием зависимостей $S_0 = f([\eta])$, рассчитанных для фиксированных значений средних чисел узлов ветвлений на макромолекулу. В САН, синтезированных с бинарной инициирующей системой (т. е. ПЛ+ПБЭЖК), длинноцепочечная разветвленность составляет 1–2 ветвления на макромолекулу в конечном сополимере.

Таким образом, при использовании бинарной инициирующей системы в условиях высокотемпературной сополимеризации появление трет-бутоксильных и ацильных радикалов при термическом распаде ПБЭЖК спо-

Таблица 1

Кинетические параметры термического распада перекисей в вазелиновом масле ($c = 0,02$ моль/л)

Перекись	T, K	$k_{\text{расп}} \cdot 10^{-5}$, с^{-1}	$t_{1/2}$, ч	E, кДж/моль
ПЛ	333	1,20	15,8	128
	343	5,06	3,4	
	358	92,0	0,02	
ПБЭЖК	343	—	52	140
	373	1,07	17,9	
	383	3,95	4,87	
	393	11,5	1,62	

Таблица 2

Характеристики ММР в зависимости от условий синтеза сополимера САН

Инициатор	T, K	Конверсия	[МЭК] (293 K)	S ₀ , ед. Сvedberga	\overline{M}_n	\overline{M}_w	\overline{M}_z	$\frac{M_w}{M_n}$	$\frac{M_z}{M_w}$
ПЛ	393	100	0,71	9,1	90	215	410	2,5	1,8
	345	80	0,64	8,9	91	210	400	2,3	1,8
	393	100	0,63	9,5	108	250	450	2,4	1,8
ПЛ+ПБЭЖК	345	20	0,50	8,5	86	205	390	2,4	1,9
	345	40	0,59	8,8	89	210	410	2,4	1,9
	345	80	0,66	9,6	96	250	480	2,6	1,9
	393	100	0,68	10,1	95	285	910	3,0	3,2
	345	80	0,73	8,4	92	192	400	2,1	2,0
	393	100	0,71	11,2	104	366	950	3,5	2,6
	345	40	0,66	8,0	80	166	280	2,1	1,6
	345	80	0,67	9,2	96	237	530	2,5	2,2
	393	100	0,68	10,0	100	292	810	2,9	2,7

собствует возникновению в САН длинноцепочечной разветвленности и высокомолекулярных фракций. Для САН, полученного в присутствии одного пероксида, вероятно, уже в условиях низкотемпературной сополимеризации запас ацильных радикалов практически исчерпывается и в конечном сополимере наблюдается лишь незначительное увеличение ММ, а длинноцепочечная разветвленность отсутствует.

ЛИТЕРАТУРА

1. Казанская В. Ф., Беляев В. М., Рыкова Р. В. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 6. С. 445.
2. Иванчев С. С., Анисимов Ю. Н., Юрженко А. И. // Успехи химии органических соединений и аутоокисление. М., 1969. С. 423.
3. Френкель С. Я., Платонов М. П., Беляев В. М. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 11. С. 2626.
4. Niki E., Ohto N., Kahachi T. // Europ. Polymer J. 1980. V. 16. № 7. P. 559.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
27.II.1987