

7. Черных А. И., Пахомова А. Н., Баулин А. А., Скорик И. Н., Крупин В. А., Олейников А. Х. // Пласт. массы. 1988. № 11. С. 14.
8. Баулин А. А., Черных А. И., Пахомова А. Н., Зеленцов В. В. // Пласт. массы. 1990. № 2. С. 9.
9. Баулин А. А., Черных А. И., Скорик И. Н., Пахомова А. Н., Макаров Ю. В., Зеленцов В. В. // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 62. № 5. С. 1121.
10. Родионов А. Г., Домарева Н. М., Баулин А. А., Пономарева Е. Л., Иванчев С. С. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 7. С. 1560.
11. Будгов В. П., Подосенова Н. Г., Зотиков Э. Г., Беляев В. М., Кислов Е. Н., Джалиашвили Ю. М. // Пласт. массы. 1975. № 2. С. 33.
12. Баулин А. А., Новикова Е. И., Малькова Г. Я., Максимов В. Л., Вышинская Л. И., Иванчев С. С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 1. С. 181.
13. Roling P. V., Veazey R. L., Aylward D. E. Pat. 4434242 USA.
14. Smith P. D., Martin J. L. Pat. 4559318 USA.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
18.03.91

УДК 541.64:547.538.141

© 1991 г. Ю. В. Исаев, Р. Х. Хасия, Ц. В. Какулия,
А. А. Филиппов, Л. Б. Ицкисон, Н. Д. Лененко,
Н. И. Щомая, Л. М. Хананашвили, Ю. Н. Новиков

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ
СОЕДИНЕНИЯ ВНЕДРЕНИЯ ГРАФИТА
С КАЛИЕМ — KC_{24} .
ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ИНИЦИATORA
И ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОЦЕССА**

Исследована полимеризация стирола под действием соединения внедрения графита с калием (KC_{24}) различной гранулометрии и при разных температурах. С уменьшением размера частиц KC_{24} увеличивается число активных центров полимеризации, что приводит к уменьшению индукционного периода и к возрастанию скорости полимеризации на активном участке. Аналогичная картина наблюдается и при повышении температуры. Сделан вывод об определяющем влиянии стадии формирования инициатора как на кинетику процесса, так и на молекулярно-массовые свойства образующегося полистирола.

При исследовании анионной полимеризации стирола в присутствии донорных соединений внедрения графита различного типа мы показали, что полимеризация происходит без образования «живых» полимеров в растворе, с индукционным периодом, продолжительность которого зависит от строения используемого инициатора, и с постоянством \bar{M}_n и \bar{M}_w образующегося ПС в процессе роста конверсии мономера. Совокупность полученных данных позволила заключить, что полимеризация стирола под действием этих инициаторов происходит по гетерогенному механизму [1].

В связи с этим представлялось важным изучение влияния дисперсности гетерогенного инициатора и температуры полимеризации на процесс в целом и на отдельные его стадии. В настоящей работе представлены результаты исследования полимеризации стирола в присутствии KC_{24} . Этот инициатор имеет то преимущество перед тройными соединениями внедрения, содержащими калий и ароматические молекулы или калий и молекулы ТГФ, что при его использовании отсутствует стадия замещения органических молекул в инициаторе молекулами мономера. Методика проведения эксперимента аналогична описанной в работе [1].

На рис. 1 приведены временные зависимости конверсии стирола при полимеризации под действием KC_{24} , полученного на трех фракциях гра-

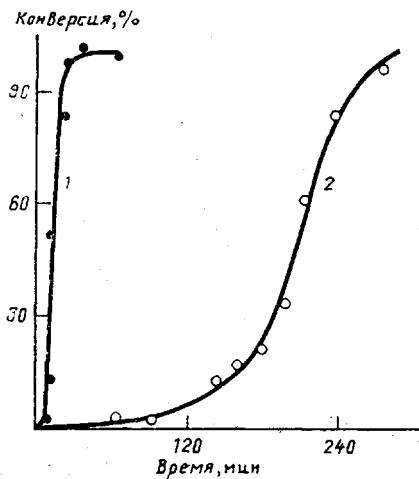


Рис. 1. Зависимость конверсии стирола от времени при полимеризации под действием KC_{24} , полученного на фракции графита: 1 – <100 мкм, 2 – 200–250 или 400–630 мкм

фита: <100 мкм, 200–250 мкм и 400–630 мкм. Как видно, размер частиц инициатора влияет на продолжительность индукционного периода и на кажущуюся скорость полимеризации на активном участке. Так, если индукционный период и продолжительность активной полимеризации стирола в присутствии KC_{24} , полученного на графите с частицами <100 мкм, составляет 6 и 15 мин, то для инициатора с более крупными частицами (200–250 и 400–630 мкм) они равны 165 и 75 мин соответственно. Учитывая, что во всех этих случаях природа активного центра должна быть одинаковой, наблюдаемое влияние дисперсности на скорость полимеризации связано, на наш взгляд, с ускорением стадии инициирования, включающей внедрение стирола в соединения графита. Действительно, в случае более мелких частиц диффузия молекул стирола в межплоскостные пространства соединения внедрения графита будет облегчена, формирование инициатора будет завершаться быстрее, что скажется на продолжительности индукционного периода. Ускорение формирования инициатора приводит к увеличению числа активных центров (за одно и то же время) и, как следствие, к ускорению процесса полимеризации на активном участке, что видно из рис. 1. Следует отметить, что аналогичное влияние дисперсности соединения графита с калием на скорость образования тройных соединений наблюдалось ранее при исследовании внедрения ароматических углеводородов в KC_{24} [2].

Об увеличении числа активных центров с уменьшением размера частиц инициатора свидетельствуют и данные ММР. Было найдено, что хотя установленное нами ранее постоянство \bar{M}_n и \bar{M}_w образующегося полимера в течение всей полимеризации сохраняется в случае использования инициаторов различной гранулометрии, однако сами значения молекулярных масс (особенно \bar{M}_n) существенно уменьшаются (на 20–30%) при использовании KC_{24} с более мелкими частицами. Так, в присутствии инициатора с размерами частиц <100 мкм образующийся ПС имеет $\bar{M}_n \sim 11,5 \cdot 10^4$ и $\bar{M}_w \sim 4,2 \cdot 10^5$, в присутствии инициатора с частицами 200–250 мкм молекулярные массы составляют $16,5 \cdot 10^4$ и $4,5 \cdot 10^5$ соответственно; наконец, при использовании инициатора с размерами частиц 400–630 мкм $\bar{M}_n \sim 16,4 \cdot 10^4$ и $\bar{M}_w \sim 48,5 \cdot 10^4$. Согласно нашим оценкам, эффективность использования калия (которая, собственно, и характеризует количество активных центров) при инициировании KC_{24} с размером частиц <100 мкм составляет 5%, а при увеличении размера частиц инициатора до 200–250 мкм или до 400–630 мкм она уменьшается до 3,7–3,8%.

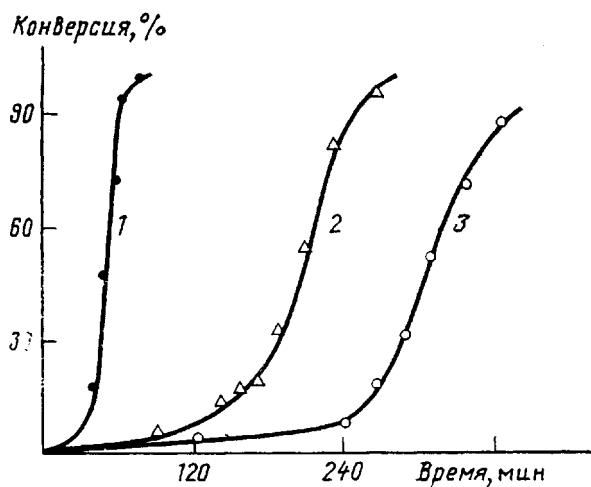


Рис. 2. Зависимость конверсии стирола от времени при полимеризации под действием КС₂₄ при 40° (1), 22° (2) и 10° (3)

Повышение температуры полимеризации также приводит к уменьшению индукционного периода и увеличению скорости полимеризации на активном участке (рис. 2). Так, при 10° индукционный период реакции составляет ~250 мин, и основная часть мономера расходуется в течение 105 мин; при 22° эти величины уменьшаются до ~165 и 75 мин соответственно; наконец, при 40° они равняются ~30 и 30–35 мин. Изучение ММР полимера показало, что при одной температуре \bar{M}_n и \bar{M}_w в течение полимеризации существенно не меняются (при 10° $\bar{M}_n \sim 24 \cdot 10^4$, $\bar{M}_w \sim 67,5 \cdot 10^4$, при 22° $\bar{M}_n \sim 16,5 \cdot 10^4$, $\bar{M}_w \sim 45 \cdot 10^4$, при 40° $\bar{M}_n \sim 14,4 \cdot 10^4$, $\bar{M}_w \sim 35 \cdot 10^4$). Однако с ростом температуры величины \bar{M}_n и \bar{M}_w образующегося ПС уменьшаются. Рассчитанные коэффициенты использования инициатора составляют при 10° – 2,5%, при 22° – 3,7% и при 40° – 3,8%. Найденные значения, а также уменьшение индукционного периода полимеризации с повышением температуры свидетельствуют о том, что и в этом случае происходит ускорение стадии формирования инициатора, приводящее к увеличению числа активных центров.

Однако в отличие от полимеризации в присутствии соединений внедрения графита различной дисперсности в данном случае найденная зависимость связана, по-видимому, не только с ростом числа активных центров полимеризации за счет ускорения стадии формирования инициатора, но и с увеличением констант скорости роста, передачи и обрыва цепи. На это указывает тот факт, что при повышении температуры уменьшение \bar{M}_n и \bar{M}_w происходит гораздо в большей степени, чем при уменьшении размера частиц инициатора. При переходе от КС₂₄ с размером частиц 400–630 мкм к КС₂₄ с частицами <100 мкм \bar{M}_n и \bar{M}_w уменьшаются лишь на 20–30%, в то время как увеличение температуры реакции с 10 до 40° сопровождается практически двукратным уменьшением \bar{M}_n и \bar{M}_w .

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что при гетерогенной полимеризации стирола в присутствии соединений внедрения графита с калием стадия формирования инициатора определяет скорость полимеризации и молекулярно-massовые свойства полимера и ускоряется как с уменьшением размера частиц инициатора, так и с повышением температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исаев Ю. В., Лененко Н. Д., Филиппов А. А., Ицкесон Л. Б., Новиков Ю. Н., Вольпин М. Е. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 3. С. 611.

УДК 541.64

© 1991 г. А. Л. Свистков

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛАСТОМЕРАХ ПРИ ФАЗОВОМ РАЗДЕЛЕНИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПРИЛОЖЕННОЙ НАГРУЗКИ

Найдены аналитические решения, описывающие эволюцию малых отклонений по концентрации пластификатора от однородного состояния эластомера. Их анализ позволяет сделать заключение об условиях потери диффузионной устойчивости среды под действием приложенной нагрузки, появления структур в материале, их виде (слоистом, волокнистом, зернистом) и пространственном расположении. Приведен пример использования теории для конкретных расчетов.

В пластифицированных эластомерных матрицах возможно выделение пластификатора как в самостоятельную фазу, так и в области с высокой концентрацией жидкого компонента. Материал из однородного становится структурно неоднородным. Изменяя условия внешнего нагружения, можно переводить материал из одного состояния в другое [1–3]. Этот процесс потери диффузионной устойчивости среды носит обратимый характер. В данной работе рассматриваются математические особенности моделирования начального этапа структурообразования в условиях фазового разделения пластифицированного эластомера.

Используем для описания процессов массообмена в сложно-напряженном состоянии теорию смеси упругодеформируемого и жидкого континуумов [4–6]. Пусть X_1, X_2, X_3 и x_1, x_2, x_3 — координаты точек эластомера в текущий и отсчетный моменты времени. Полагаем, что в отсчетном состоянии материал не нагружен. Процессы массообмена в предположении изотропности, изотермичности, малости ускорений и скоростей в координатах x_1, x_2, x_3 описываются уравнениями равновесия [7]

$$\dot{\nabla} \sigma_0 = 0 \quad (1)$$

и неразрывности

$$\rho_1^0 = \text{const} \quad (2)$$

$$\frac{\partial \rho_2^0}{\partial t} + \dot{\nabla} \cdot (\rho_2^0 \mathbf{U}) = 0 \quad (3)$$

Свойства материала задаются тензором напряжений Пиола

$$\sigma_0 = \frac{\partial \varphi}{\partial \dot{\nabla} \mathbf{R}} \quad (4)$$

выражением потока жидкого компонента

$$\rho_2^0 \mathbf{U} = - \frac{(\rho_2^0)^2}{m \eta \sqrt{I_3}} (\dot{\nabla} \mathbf{R} \cdot \dot{\nabla} \mathbf{R}^T)^{-1} \cdot \dot{\nabla} \mu \quad (5)$$