

УДК 541.64:547.538:678.046.3

ВЛИЯНИЕ АЭРОСИЛА НА ПРОЦЕСС ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В МАССЕ

Н. С. Цветков, Я. П. Ковальский, Р. В. Панкевич

Полимеризация мономеров в присутствии дисперсных наполнителей является одним из способов получения композиционных полимерных материалов. Процесс конверсии мономера при наличии твердой фазы протекает иначе, чем в гомогенной среде. Характер этого различия может существенно меняться в зависимости от природы реакционной среды и межфазного взаимодействия.

При введении активного высокодисперсного наполнителя на полимеризационный процесс могут воздействовать изменения, происходящие в пограничном слое: повышение концентрации функциональных групп, перераспределение межмолекулярных связей, уменьшение подвижности молекул, возможность избирательной сорбции какого-либо компонента реакционной смеси, каталитический эффект твердой фазы и др. Влияние наполнителя на свойства реакционной системы при отсутствии взаимодействия с поверхностью, по-видимому, будет прояв-

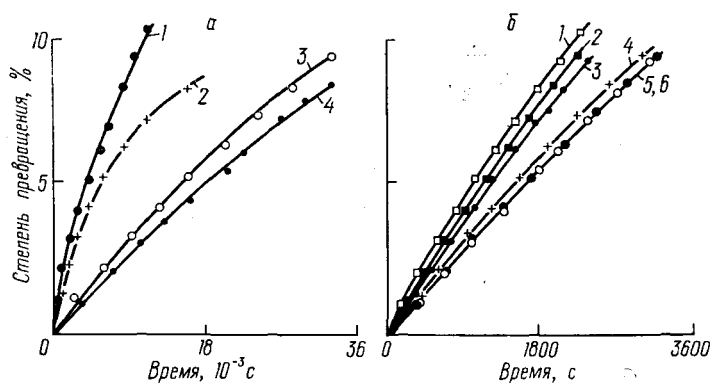


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации стирола в присутствии 4 мас.% аэросила (1а, 2а, 2б, 4б, 6б) и без него (3а, 4а, 16, 3б, 5б). Инициаторы — пероксисебациновая кислота (1а, 3а), пероксиуксусная кислота (2а, 4а), дикаприлдиперадипинат (16, 26), полимерный пероксид себациновой кислоты (3б, 4б) и пероксид бензоила (5б, 6б). Концентрация инициатора 0,025 моль/л; $T_{пол} = 348$ К.

ляться только на глубоких стадиях конверсии мономера, когда заметную роль может играть снижение в пограничных слоях подвижности в макромолекулярных цепях полимерных частиц [1]. Таким образом, характер воздействия наполнителя на процесс синтеза полимеров в каждом конкретном случае может проявляться по-разному.

Данная работа относится к исследованию влияния высокодисперсного наполнителя — аэросила (Аэ) на процесс полимеризации стирола (Ст) в массе под действием полимерного пероксида себациновой кислоты (ППСК), пероксида бензоила (ПБ) и других пероксидов. Стирол очищали по общепринятой методике [2]. Аэросил марки А-175 перед использованием прокачивали при температуре 673 К на протяжении 6 ч для удаления с его поверхности адсорбированной влаги. Технический ПБ очищали перекристаллизацией из этилового спирта. Другие

пероксиды получали по методикам [3—6]. Полимеризацию проводили до 10 %-ной степени превращения Ст в dilatометрах с перемешиванием реакционной смеси. Молекулярные массы полученных полимеров определяли вискозиметрически согласно [7]. Для этого полимер отмывали от Аэ бензолом в приборе Сокслета. Эффективные константы разложения пероксидов определяли иодометрически.

Кинетические кривые конверсии Ст в массе в присутствии Аэ имеют обычный вид, который отражает постепенное замедление полимеризационного процесса, аналогичное снижению его скорости в отсутствие

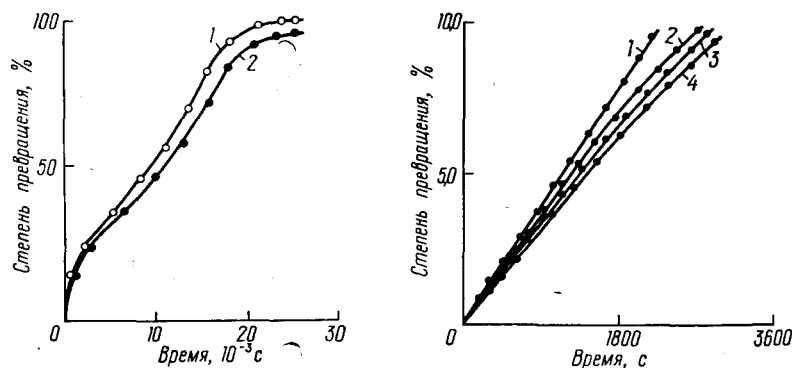


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации стирола без азросила (1) и в присутствии его 10 мас. % (2). Концентрация пероксида бензоила 0,05 моль/л; $T_{пол} = 348$ К.

Рис. 3. Зависимость степени превращения стирола от времени полимеризации. Содержание азросила: 1 — без азросила; 2—2; 3—4; 4—6 мас. %. Концентрация полимерного пероксида себациновой кислоты 0,025 моль/л; $T_{пол} = 348$ К.

дисперсного наполнителя (рис. 1). При этом существенную роль играет природа пероксидного инициатора. В зависимости от инициатора, введенного в реакционную систему, Аэ оказывает различное, в некото-

Таблица 1
Влияние азросила на скорость и энергию активизации полимеризации стирола *

Содержание азросила, мас. %	$T_{пол}$, К	$10^{-4} v_{пол}$, моль/л.с	E_a , кДж/моль
0	338	1,46	84,5
	343	2,32	
	348	3,39	
	353	5,46	
2	338	1,19	85,8
	343	1,93	
	348	2,94	
	353	4,50	
4	338	1,10	84,9
	343	1,71	
	348	2,71	
	353	4,10	

* Инициатор — полимерный пероксид себациновой кислоты, 0,025 моль/л.

рых случаях прямо противоположное, влияние на скорость полимеризационного процесса Ст в массе. Так, в присутствии ПБ как инициатора полимеризации Аэ проявляет индифферентные свойства, и его добавка в реакционную смесь не влияет на скорость полимеризации (рис. 1). Однако по указанным выше причинам на глубоких стадиях конверсии Ст в присутствии Аэ скорость реакции полимеризации снижается (рис. 2).

В противоположность ПБ при использовании в качестве инициаторов дикаприлдиперадипината (ДП) и особенно ППСК Аэ вызывает существенное замедление полимеризационного процесса, а при использовании пероксисебацಿನовой (ПСК) и пероксиуксусной (ПУК) кислот — ускорение (рис. 1). Такое влияние природы пероксида на ход полимеризационного процесса наблюдается при различных температурах и переменном содержании дисперсной добавки.

Таблица 2

Зависимость скорости полимеризации стирола от концентрации полимерного пероксида себацಿನовой кислоты при различном содержании аэросила при 348 К

Содержание аэросила, мас. %	Концентрация инициатора, моль/л	Скорость $v_{\text{пол}}$, 10^{-4} моль/л·с	Порядок по инициатору	Содержание аэросила, мас. %	Концентрация инициатора, моль/л	Скорость $v_{\text{пол}}$, 10^{-4} моль/л·с	Порядок по инициатору
0	0,0125	2,41	0,505	4	0,0125	1,96	0,52
	0,0200	3,10			0,0200	2,47	
	0,0250	3,39			0,0250	2,71	
	0,0300	3,66			0,0300	3,05	
	0,0400	4,30			0,0400	3,56	
	0,0500	4,80			0,0500	4,02	
2	0,0125	2,13	0,50	6	0,0125	1,88	0,50
	0,0200	2,72			0,0200	2,40	
	0,0250	2,94			0,0250	2,65	
	0,0300	3,23			0,0300	2,96	
	0,0400	3,90			0,0400	3,46	
	0,0500	4,36			0,0500	3,80	

Независимо от характера изменения скорости полимеризации St под воздействием Аэ во всех случаях происходит ускорение процесса деструкции ППСК, ДП, ПСК и ПУК. Вместе с тем введение Аэ не оказывает влияния на величину эффективной энергии активации $E_{a,эф}$ реакции полимеризации (табл. 1). Принимая во внимание, что в количественном отношении основной составляющей $E_{a,эф}$ является энергия активации реакции иницирования, следует допустить отсутствие каталитического воздействия Аэ на процесс радикалообразования при разложении исследованных пероксидов.

Замедление полимеризации в присутствии Аэ, очевидно, связано с понижением эффективности инициаторов, что может быть следствием различных причин. К ним можно отнести в первую очередь расходование пероксида в побочных нерадикальных процессах, которые обусловлены наличием твердой поверхности Аэ. Возможно также снижение скорости взаимодействия образующихся свободных радикалов с мономером, связанное с концентрированием молекул пероксида у поверхности частичек Аэ. Как видно из рис. 3, в присутствии Аэ замедление полимеризационного процесса во времени происходит быстрее, чем без него. Исходя из этого, следует допустить дополнительное расходование пероксидного инициатора на побочные процессы, не связанные с образованием свободных радикалов. Одним из важных процессов такого типа может быть гетеролиз молекул пероксида на поверхности Аэ. Механизм распада пероксидного соединения может включать образование ионной пары и затем внутримолекулярную перегруппировку, которая приводит к образованию продуктов нерадикального типа [8]. Скорость такого процесса определяется способностью пероксида к нуклеофильной атаке кислотных групп на поверхности минерального наполнителя. Лимитирующей стадией процесса считают образование аддукта при нуклеофильной атаке.

В связи с изложенным было изучено влияние Аэ на кинетику разложения пероксидов в полимеризационной смеси. Опыты показали, что Аэ ускоряет деструкцию ППСК и не влияет на термический распад ПБ. Таким образом, индифферентность Аэ к реакции полимеризации St в массе под действием ПБ обусловлена в первую очередь отсутстви-

ем влияния его на термолит инициатора радикальной полимеризации. Иное действие оказывает дисперсный наполнитель на полимеризационный процесс, возбуждаемый ППСК и ДП. Здесь при повышенном разложении пероксидных инициаторов в присутствии Аэ наблюдается снижение скорости полимеризации Ст.

Для оценки роли гетеролиза, протекающего параллельно реакции радикального распада пероксидов, и вызванного этим ускоренного расходования инициатора полимеризации Ст проведено сравнение скоростей реакции полимеризации, проходящей в присутствии и в отсутствие дисперсного наполнителя. Для установления вида кинетического уравнения реакции радикальной полимеризации в массе определен кинетический порядок процесса по инициатору (табл. 2). Как видно из таблицы и соответствующих расчетов, Аэ практически не оказывает влияния на реакцию дезактивации растущих полимерных радикалов. Этот процесс, как и в гомогенной среде, осуществляется по механизму рекомбинации радикалов. Таким образом, учитывая расходование пероксидного инициатора по ходу полимеризации, получаем для гомогенного и в присутствии Аэ гетерогенного процессов соответственно уравнения скорости:

$$v_{\text{пол}} = \frac{k_p}{k_0^{1/2}} [M] (2fk_{\text{и}}c_0e^{-k_{\text{и}}t})^{1/2}; \quad (1)$$

$$v'_{\text{пол}} = \frac{k_p}{k_0^{1/2}} [M] (2f'k_{\text{и}}c_0e^{-k_{\text{эф}}t'})^{1/2}, \quad (2)$$

где $k_{\text{и}}$ и $k_{\text{эф}}$ — константы скорости разложения пероксида первого порядка в гомогенной среде и в присутствии Аэ соответственно; f и f' — эффективности иницирования полимеризации в соответствующих системах. Допустив, что все величины в уравнениях (1) и (2) равнозначны, кроме $k_{\text{и}}$, $k_{\text{эф}}$, f и f' , для одинаковых глубин конверсии мономера получаем выражение

$$\ln \frac{f'}{f} = 2 \ln \left(\frac{v'_{\text{пол}}}{v_{\text{пол}}} \right) + k_{\text{эф}}t' - k_{\text{и}}t, \quad (3)$$

где t и t' — время процесса полимеризации до определенной глубины конверсии мономера в гомогенной системе и в присутствии Аэ соответственно.

Т а б л и ц а 3

Влияние аэросила на эффективность иницирования полимеризации стирола при 348 К *

Содержание аэросила, мас. %	$k_{\text{эф}} \cdot 10^{-4}$ с ⁻¹	$v_{\text{пол}} \cdot 10^{-4}$ моль/л·с**			Время полимеризации, с			f'/f		
		Глубина конверсии мономера, %								
		3	6	9	3	6	9	3	6	9
0	1,00 ***	3,40	3,15	2,74	765	1530	2385	1,00	1,00	1,00
0,4	1,20	3,24	2,79	2,58	780	1600	2500	0,92	0,92	0,94
0,8	1,28	3,10	2,76	2,47	830	1670	2610	0,86	0,83	0,89
1,2	1,37	3,06	2,74	2,40	840	1700	2655	0,84	0,82	0,87
2,0	1,69	2,79	2,49	2,28	875	1785	2800	0,72	0,72	0,87
4,0	2,04	2,69	2,35	2,05	930	1900	2930	0,70	0,70	0,80
6,0	2,33	2,51	2,16	1,67	1035	1960	3270	0,64	0,64	0,63

* Инициатор — полимерный пероксид себациновой кислоты; ** скорость полимеризации определяли методом касательной к кинетической кривой для определенной глубины конверсии мономера; *** константа скорости распада пероксида в гомогенной среде.

Выполненные по уравнению (3) вычисления относительной эффективности инициатора в присутствии Аэ сведены в табл. 3. Из таблицы следует, что при увеличении содержания Аэ в реакционной смеси происходит снижение эффективности инициирования полимеризации той части пероксида, которая разлагается по радикальному механизму и доля которой зависит от количества введенного наполнителя.

Из полученных закономерностей полимеризации Ст в присутствии Аэ следует, что снижение скорости полимеризации обусловлено, с одной стороны, ускоренным расходом пероксида по ходу процесса за счет реакции гетеролиза, а с другой — снижением эффективности инициирования полимеризации при радикальном разложении пероксида. Можно предполагать, что снижение эффективности является результатом образования ассоциатов молекул пероксида, стабилизированных частицами Аэ. Термический распад молекул пероксида на радикалы в таких ассоциатах связан с последующим уменьшением вероятности встречи и взаимодействия свободных радикалов с молекулами мономера.

На основании изложенного приходим к заключению, что при полимеризации неполярного мономера действие Аэ на конверсию мономера определяется в основном природой инициатора. В случае диацильных пероксидов величина рассматриваемого эффекта зависит от способности молекул пероксида к взаимодействию с кислотными группами на поверхности минерального наполнителя.

1. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров.— М.: Химия, 1977.— 57 с.
2. Торопцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений.— Л.: Химия, 1972.— 73 с.
3. Цветков Н. С., Белецкая Е. С. Полимерные перекиси двухосновных органических кислот.— Укр. хим. журн., 1963, 29, № 10, с. 1072—1075.
4. Перекиси тетрацилов как инициаторы радикальной полимеризации / Н. С. Цветков, Р. Ф. Марковская, Ю. А. Сапрыкин, В. Я. Жуковский.— Высокомолекул. соединения. Сер. А, 1972, 14, № 9, с. 2072—2077.
5. Peroxides. II. Preparation, characterization and polarographic behavior of long-chain aliphatic peracids / W. E. Parker, C. Ricciuti, G. L. Ogg, D. Swern.— J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, N 15, p. 4037—4042.
6. Parker W. E., Witnauer L. P., Swern D. Peroxides. IV. Aliphatic diperacids.— Ibid., 1957, 79, N 8, p. 1929—1931.
7. Справочник по химии полимеров / Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Т. М. Гриценко, Р. А. Веселовский.— Киев: Наук. думка, 1971.— 345 с.
8. Яблоков В. А. Механизм перегруппировки пероксидов.— Успехи химии, 1980, 49, № 9, с. 1711—1729.

Львовский
государственный университет

Поступила
30 октября 1981 г.

УДК 66.095.26:678.043.3

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ НАПОЛНИТЕЛЯ

Р. И. Дрягилева, Ф. Г. Фабуляк, М. С. Клигштейн, Т. С. Иванова

Одной из важнейших задач в области высокомолекулярных соединений является получение полимерных композиционных материалов путем полимеризации или поликонденсации в присутствии наполнителей. Процессы образования трехмерных полимеров в присутствии различных наполнителей рассмотрены в [1, 2], где показано, что кинетические закономерности имеют особенности, обусловленные различным взаимодействием поверхности наполнителей с реагентами. Кинетические закономерности реакции полимеризации виниловых мономеров также зависят от природы наполнителя. В частности, в работе [3] установлено, что полимеризация стирола в растворе в присутствии хи-