

распределений рабочий диапазон равенства (2) весьма узок. Этот отрицательный факт усугубляется тем обстоятельством, что многие промышленные марки полимеров обладают широким молекулярно-массовым распределением.

Таким образом, допустимый диапазон применимости степенной аппроксимации, по данным работы [3], имеет ограничения в области больших и малых значений индекса деструкции. Применение компьютерной модели дает возможность уточнить указанные пределы для любого реального ММР.

РЕЗЮМЕ. Кількісно визначена похибка розрахунку індексу деструкції згідно наближеного рівняння Чі: $[\eta]/[\eta]_0 = A \cdot (DI+1)^{n-2}$. Відмічено, що вказане рівняння не можна використовувати в області малих значень індексу деструкції.

SUMMARY. The inaccuracy of Degradation Index calculation according to approximate equation of Chee: $[\eta]/[\eta]_0 = A \cdot (DI+1)^{n-2}$ had been determined quantitatively. Has been found that above equation can not be applied in the area of low values of Degradation Index.

1. Берлин А. А., Янборисов В. М., Минскер С. О. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. В. -1986. -28. № 9. -С. 702-705.
2. Журавлев М. А., Туганов Н. Г. // Там же. -1990. -32, № 2. -С. 142-145.
3. Chee K. K. // J. Appl. Polym. Sci. -1990. -41, № 5/6. -P. 985-994.
4. Шийчук А. В., Луцук В. С. // Укр. хим. журн. -1993. -596, № 27 -С. 219-223.
5. Шатенштейн А. И., Вырский Ю. П., Правикова Н. А. и др. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весаового распределения полимеров.-М.; Химия, -1964.
6. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Маняков Ю. Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. -М.: Наука, 1978.

Научн. МП ТГК, Черновцы

Поступила 24.02.93

УДК 531.3:541.64:547.538:678.046

Р. В. Панкевич, В. С. Дутка

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ ДИСПЕРСНОГО ОКСИДА ХРОМА

Изучено влияние оксида хрома (Cr_2O_3) на полимеризацию стирола, инициированную пероксидом бензоила (ПБ), полипероксидом себациновой кислоты (ПСК) и гидропероксидом трет-бутила (ГПТБ). Показано, что поверхность Cr_2O_3 влияет на скорость деструкции инициаторов и, тем самым, на скорость полимеризационного процесса. Найдены кинетические и активационные параметры реакции распада ПБ, ПСК и ГПТБ в полимеризационных средах и предложен механизм полимеризации стирола в присутствии Cr_2O_3 .

В последнее время в литературе большое внимание уделяется рассмотрению особенностей полимеризационных процессов, протекающих на поверхности твердых частиц [1—3]. Полимеризация на поверхности высокодисперсной твердой фазы может быть использована для синтеза сорбентов, пигментов, ионообменных материалов и т. д. Кроме того, полимеризационное наполнение можно рассматривать как один из перспективных способов создания высоконаполненных полимерных композиционных материалов. Наиболее часто для синтеза наполненных полимеров используются различные оксиды [4]. Однако в литературе практически отсутствуют данные о влиянии оксидов металлов переменной валентности на полимеризационный процесс. В составе большинства природных минералов, пригодных для

© Р. В. Панкевич, В. С. Дутка, 1994

использования в качестве наполнителей полимерных материалов, содержатся соединения металлов переменной валентности, поэтому изучение их влияния на полимеризацию виниловых мономеров представляет определенный интерес.

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния дисперсного оксида хрома (Cr_2O_3) на полимеризацию стирола в массе. В качестве инициаторов полимеризации использовали гидропероксид *трет*-бутила (ГПТБ), пероксид бензоила (ПБ) и полипероксид себаценовой кислоты (ПСК). Содержание активного кислорода, по данным иодометрического анализа, в ПБ и ГПТБ составляло 98—99, а степень поликонденсации ПСК была равна 5—20 %. Оксид хрома с удельной поверхностью $0.1 \text{ м}^2/\text{г}$ перед введением в полимеризационную систему вакуумировали при 473 К на протяжении 3 ч.

Стирол очищали по известной методике и несколько раз перегоняли в атмосфере аргона [5]. Скорость полимеризации определяли dilatометрически, используя dilatометр разборного типа, ошибка в определении не превышала 2 % (отн.). Во всех случаях полимеризацию вели до 10 %-й конверсии при непрерывном перемешивании реакционной смеси. Скорость процесса находили на начальных стадиях полимеризации. За изменением содержания инициаторов в полимеризационных средах следили иодометрически, по известной методике [6].

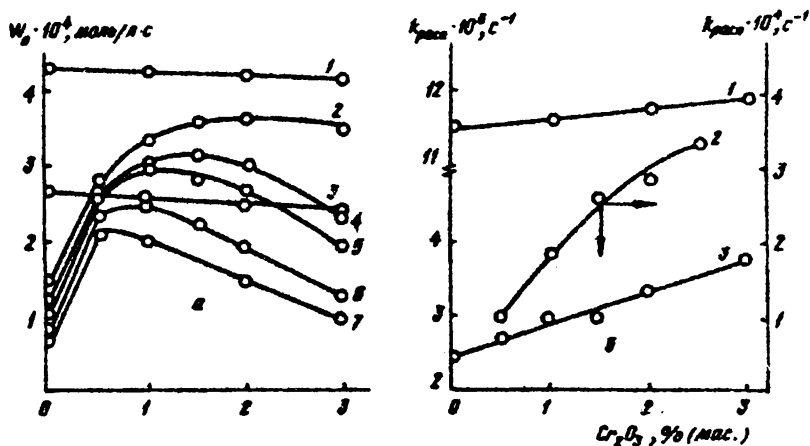


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации стирола (а) и удельной скорости распада пероксидов в стироле (б) от содержания Cr_2O_3 . Т, К: 323 (2, б), 348 (1, а, б, 3, а, б), 353 (2, 4—7, а). а: 1—0.04 осн. моль/л ПСК; 3—0.03 моль/л ПБ; концентрация ГПТБ, моль/л: 2—0.15; 4—0.10; 5—0.08; 6—0.05; 7—0.03. б: 1—0.03 осн. моль/л ПСК; 2—0.08 моль/л ГПТБ; 3—0.03 моль/л ПБ.

Зависимость скорости полимеризационного процесса от степени наполнения для изученных систем приведена на рис. 1, а. Введение Cr_2O_3 в полимеризационные системы, инициированные ПБ и ПСК, приводит к некоторому уменьшению скорости процесса. Зависимость скорости полимеризации от содержания Cr_2O_3 для систем, инициированных ГПТБ, носит экстремальный характер. При этом максимум на кривых зависимости скорости от степени наполнения смещается в сторону большего содержания Cr_2O_3 в системе с увеличением концентрации ГПТБ (рис. 2).

Изучение зависимости скорости распада исследуемых инициаторов от степени наполнения показало, что во всех случаях Cr_2O_3 ускоряет деструкцию пероксидов (рис. 1, б). Таким образом, наполнитель, вводимый в полимеризационные системы, содержащие ПБ и ПСК, ускоряет распад инициаторов, однако скорость полимеризации при этом уменьшается. Это свидетельствует о непродуктивном распаде диацильных пероксидов на поверхности Cr_2O_3 . Одним из возможных механизмов распада ПБ (ПСК) на поверхности Cr_2O_3 может быть гетеролиз O—O группы аналогично системам, наполненным аэросилом [7].

Долю гетерогенно-каталитического распада (L_p) ПБ (ПСК) можно рассчитать по уравнению

$$L_p = \frac{k_{расп}^{ГТ} - k_{расп}^{ГМ}}{k_{расп}^{ГТ}}$$

где $k_{расп}^{ГМ}$, $k_{расп}^{ГТ}$ — суммарные константы скорости распада пероксидов в ненаполненной и наполненной системах соответственно. Непродуктивный распад инициаторов на поверхности Cr_2O_3 будет отражаться на эффективности инициирования реакции полимеризации. Взаимосвязь между рассчитанными по уравнению значениями L_p и эффективностью инициирования (табл. 1) подтверждает этот вывод.

Т а б л и ц а 1

Кинетические и активационные параметры реакции термодеструкции пероксидов и эффективности инициирования полимеризации в присутствии Cr_2O_3

Cr_2O_3 , % (мас.)	$k_{расп} \cdot 10^5, c^{-1} (\pm 0.02) \text{ при } T, K$						E , кДж/моль (± 3.0)	L_p	Эффек- тивность иницииро- вания
	338	343	348	353	358	363			
[ПБ] = 0.03 моль/л									
0	—	1.35	2.46	5.41	—	18.6	157	0	0.90
1.0	0.77	1.55	3.05	5.83	10.7	20.0	132	0.19	0.57
2.0	0.84	1.71	3.33	6.11	12.4	—	134	0.26	0.51
3.0	0.95	2.04	3.81	6.73	13.9	—	132	0.35	0.43
[ПСК] = 0.03 осн. моль/л									
0	3.46	6.47	11.5	21.7	38.5	—	119	0	0.40
2.0	3.77	6.84	11.8	22.3	38.6	—	117	0.03	0.35
[ГПТБ] = 0.08 моль/л									
0**	—	—	—	—	—	—	96	—	—
0.5	4.30	6.63	10.1	15.2	21.2	—	70	—	—
1.0	8.50	12.9	18.5	27.0	39.0	—	66	—	—
2.0	14.9	20.9	28.8	40.0	54.2	—	56	—	—

* При [ГПТБ] = 0.08 моль/л $T = 313, 318, 323, 328, 333 K$; ** значения E рассчитаны для интервала 338—363 K.

По зависимости констант скорости распада изученных пероксидных инициаторов от температуры при различных степенях наполнения были рассчитаны суммарные энергии активации процесса (E). Как следовало ожидать, увеличение содержания Cr_2O_3 в системах с ПБ и ПСК приводит к незначительному изменению E , тогда как для систем с ГПТБ наблюдается уменьшение эффективной энергии активации от 96 до 56 кДж/моль. Исходя из полученных результатов можно заключить, что реакция ГПТБ—поверхность Cr_2O_3 носит окислительно-восстановительный характер [8] и в ходе ее образуются радикалы, способные инициировать полимеризационный процесс аналогично [9]. При этом инициирование полимеризации протекает по двум параллельным механизмам: за счет гомолиза пероксида в растворе и вследствие гетерогенно-каталитического распада ГПТБ на поверхности наполнителя.

В пользу предлагаемого механизма распада изученных инициаторов в полимеризационных средах свидетельствует полидисперсность образующего полистирола в наполненных системах. На дифференциальных кривых турбодиметрического титрования (рис. 3) для полимеров, синтезированных в присутствии ПБ и ПСК, наблюдается один широкий максимум. Полистирол, получаемый в присутствии ГПТБ, имеет бимодальное молекулярно-массовое распределение, характерное для систем, полимеризующихся по нескольким механизмам [10].

Результаты изучения влияния концентрации ГПТБ на скорость полимеризации стирола при различных степенях наполнения приведены в табл. 2. Установлено, что порядок по инициатору (n) для исследуемой

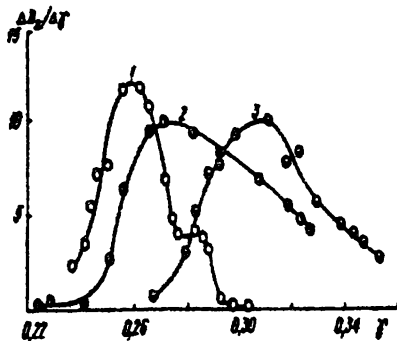
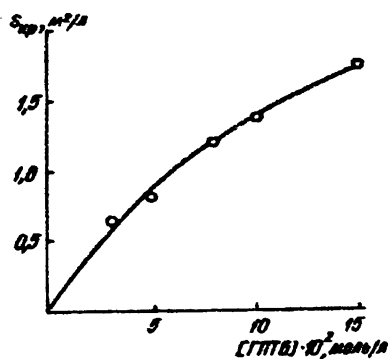


Рис. 2. Зависимость содержания Cr_2O_3 ($S_{\text{кр}}$), соответствующего максимальной скорости полимеризации, от концентрации ГПТБ. $T=353 \text{ K}$.

Рис. 3. Дифференциальные кривые турбидиметрического титрования полистирола, полученного в присутствии 2.5 (1) и 2.0 % (мас.) ($2, 3$) Cr_2O_3 . Концентрация инициатора: 1 —0.08 моль/л ГПТБ; 2 —0.03 осн. моль/л ПСК; 3 —0.03 моль/л ПБ.

системы зависит от степени наполнения. При использовании в качестве инициаторов ПБ и ПСК в аналогичных системах, нами не было отмечено изменение порядка по инициатору, который во всех случаях был равен 0.5 [11]. При невысоких степенях наполнения полимеризационных систем, содержащих ГПТБ, численное значение n равно 0.32, что ниже значений для полимеризации, обрыв растущих полимерных цепей в которой протекает по бимолекулярному механизму. Одной из возможных причин уменьшения порядка реакции полимеризации по инициатору может быть значительный вклад в суммарную реакцию обрыва растущих полимерных цепей обрыва на первичных радикалах [12]. Увеличение содержания Cr_2O_3 приводит к возрастанию порядка до 0.82. Это свидетельствует о том, что при высоких степенях наполнения помимо бимолекулярного обрыва растущих полимерных цепей, который протекает в основном в растворе, часть цепей дезактивируется в результате линейного обрыва на поверхности Cr_2O_3 . Аналогичное явление, но в меньшей степени наблюдалось на поверхности аэросила при полимеризации эфиров акриловой кислоты [13].

Таблица 2

Кинетический порядок реакции полимеризации по инициатору (ГПТБ) в присутствии Cr_2O_3 ($T=353 \text{ K}$)

Cr_2O_3 , % (мас.)	$Wn \cdot 10^4$, моль/л·с (± 0.02) при [ГПТБ], моль/л					n
	0.03	0.05	0.08	0.10	0.15	
0	0.66	0.83	1.05	1.18	1.44	0.49
1.0	1.99	2.46	2.95	3.03	3.44	0.32
1.5	—	2.22	2.79	3.12	3.67	0.46
2.0	1.41	1.89	2.64	2.97	3.59	0.60
3.0	0.94	1.23	1.92	2.27	3.48	0.82

Таким образом, поверхность наполнителя в полимеризационной системе проявляет себя двойственно: ускоряет распад инициатора, увеличивая в конечном итоге скорость полимеризации, и обрывает растущие полимерные радикалы, что вызывает торможение полимеризационного процесса. Наложение этих двух процессов и вызывает экстремальный ход зависимости

скорости полимеризации от содержания Cr_2O_3 в системах, иницированных ГПТБ (см. рис. 1, а).

О наличии химической связи полимера с поверхностью Cr_2O_3 в системе, иницированной ГПТБ, свидетельствуют результаты термогравиметрического анализа наполнителя, отмытого от полимера после полимеризации. В образцах, выделенных из этой системы, обнаружено довольно высокое содержание полистирола ($\approx 6\%$ (мас.)), тогда как в образцах других изученных систем оно незначительно (до 1% (мас.)). Кроме того, экзотермический максимум на кривых дифференциального термического анализа наблюдается при $T = 570 \pm 5$ К, что на 30 К ниже, чем для механической смеси Cr_2O_3 с полистиролом.

Исследование влияния температуры на скорость полимеризации в изученных системах показало, что суммарная энергия активации (E_p) полимеризации стирола, иницированной ПБ и ПСК, в наполненной системе и в гомогенной смеси практически одинакова и находится в пределах 86—89 кДж/моль, а введение Cr_2O_3 в смесь, содержащую ГПТБ, снижает E_p от 79 для гомогенной системы до 36 кДж/моль для системы, содержащей 2% (мас.) Cr_2O_3 [1]. Это объясняется уменьшением энергии активации реакции иницирования [14], что в свою очередь связано с уменьшением энергии активации реакции распада ГПТБ (см. табл. 1) при увеличении вклада реакции пероксид — поверхность Cr_2O_3 в суммарном процессе радикалообразования.

На основании полученных результатов можно заключить, что дисперсный Cr_2O_3 , вводимый в полимеризационную систему, в основном влияет на реакцию разложения используемых пероксидных инициаторов. При этом механизм разложения зависит от природы пероксида.

РЕЗЮМЕ. Вивчено вплив окиду хрому (Cr_2O_3) на полімеризацію стиролу, ініційовану пероксидом бензоїлу (ПБ), поліпероксидом себадінової кислоти (ПСК) та гіпероксидом *трет*-бутилу (ГПТБ). Показано, що поверхня Cr_2O_3 впливає на швидкість дезактивації ініціаторів, отже й на швидкість полімеризаційного процесу. Знайдено кінетичні та активаційні параметри реакції розкладу ПБ, ПСК та ГПТБ в полімеризаційних середовищах та запропоновано механізм полімеризації стиролу в присутності Cr_2O_3 .

SUMMARY. The influence of chromium oxide (Cr_2O_3) on styrene polymerization has been studied. It is shown that Cr_2O_3 cause the increase the rate of destruction of initiators and rate of polymerization. The value of the effective activation energies of destruction of initiators and polymerization processes of styrene with the presence of filler Cr_2O_3 were calculated.

1. Брых М. Т. Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ. -Киев: Наук. думка, 1981.
2. Иванчев С. С. Радикальная полимеризация. -Л: Химия, 1985.
3. Брук М. А., Павлов С. А. Полимеризация на поверхности твердых тел. -М: Химия, 1990.
4. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Под ред. Г. С. Каца, Д. В. Мил-евски. -М: Химия, 1981.
5. Торопцева А. М., Бєлогородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. -Л: Химия, 1972.
6. Дутка В. С., Панкевич Р. В. // Укр. хим. журн. -1991. -57, № 5. -С. 462-466.
7. Цветков Н. С., Ковальский Я. П., Панкевич Р. В. // Там же. -1983. -43, № 3. -С. 308-312.
8. Долгоплоск Б. А., Тимякова Е. И. Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов. -М: Наука, 1972.
9. Булатов М. А., Кононенко В. И., Сукин А. В. // Журн. общ. химии. -1985. -55, вып. 3. -С. 512-516.
10. Полимеризация виниловых мономеров / Под ред. Д. А. Хама. -М: Химия, 1973.
11. Дутка В. С., Панкевич Р. В. // Композиционные полимер. материалы. -1988. -Вып. 36. -С. 52-55.
12. Цветков Н. С., Белецкая Е. С., Бондаренко А. И. // Высокомолекуляр. соединения. Сб. Карбоцепные соединения. -1963. -№ 4. -С. 131-135.
13. Цветков Н. С., Остапович Б. Б., Ковальский Я. П. и др. // Композиционные полимер. радикалы. -1986. -Вып. 29. -С. 30-33.
14. Бьядасьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. -М: Наука, 1966.