Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 6

ХИМИЯ

А. П. ШЕЙНКЕР и член-корреспондент АН СССР С. С. МЕДВЕДЕВ

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА СТРОЕНИЕ СОВМЕСТНЫХ ПОЛИМЕРОВ БУТАДИЕНА СО СТИРОЛОМ

Присоединение молекул мономера к растущей полимерной цепи при полимеризации диеновых соединений может осуществляться несколькими способами. В случае полимеризации бутадиена имеет место присоединение в положение 1,2 и 1,4, причем при присоединении в положение 1,4 получаются полимерные цепи, отличающиеся пространственным расположением групп CH_2 около двойных связей (цис- и транс-расположение). В результате этого образуются полимерные цепи различной конфигурации. Представляет интерес выяснение вопроса о том, как меняется соотношение конфигураций при изменении условий полимеризации. В литературе имеются отдельные работы, посвященные этому вопросу ([1], [2]).

В данной работе при помощи инфракрасных спектров исследовался состав совместных полимеров бутадиена со стиролом, полученных при различных температурах, а также определялось содержание различных конфигураций бутадиеновых звеньев в полимерных цепях.

Образцы готовились полимеризацией в эмульсиях дилатометрическим методом в отсутствие кислорода. Создание хорошей эмульсии достигалось перемешиванием магнитной мешалкой, помещенной в дилатометр (см. рис. 1). При вращении мешалки (при помощи магнита, укрепленного на оси мотора под термостатом) верхний слой жидкости засасывался через верхнее отверстие *1* и выбрасывался через боковые отверстия *2*, что обеспечивало образование эмульсии.

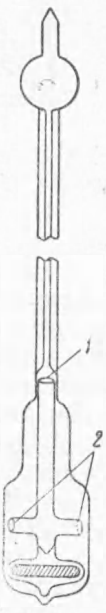


Рис. 1

Полимеризация проводилась в интервале температур от —15 до +38°. В качестве антифриза при проведении полимеризации ниже 0° был использован глицерин. Для сравнения были проведены опыты в присутствии глицерина также и при температуре выше 0°.

Кинетические данные представлены на рис. 2. Выход полимера выражен в граммах на литр водной фазы. Под водной фазой подразумевается раствор эмульгатора (смесь натриевых солей сульфокислот жирного ряда с 12—18 атомами углерода) и инициатора (гидроперекись изопропилбензола и ферроцианид калия) в воде.

Из кинетических данных видно, что с увеличением температуры полимеризации как для опытов с глицерином, так и без него, выход полимера увеличивается, причем при одинаковых температурах выход полимера в опытах с глицерином меньше, чем в опытах без глицерина.

Из температурной зависимости скорости реакции была определена энергия активации данного процесса. В обоих случаях энергия активации равна примерно 9 ккал/моль. Быстрое снижение скорости полимеризации при температуре 38° (в отличие от других температур), повидимому, связано с большей скоростью разложения инициатора при этой температуре.

Инфракрасные спектры поглощения полученных полимеров измерялись на однолучевом регистрирующем спектрометре фирмы Хильгер с призмой из NaCl. Для съемки спектров использовались растворы полимеров в сероуглероде. Подготовка образцов производилась следующим образом: полученный латекс коагулировался метиловым спиртом и раствором хлористого натрия. Выделившийся полимер промывался горячей водой для удаления эмульгатора и многократно переосаждался метиловым спиртом из раствора в сероуглероде. Переосаждение полимеров производилось в токе азота. Переосажденный полимер растворялся в сероуглероде и раствор откачивался в вакууме для удаления остатков метилового спирта.

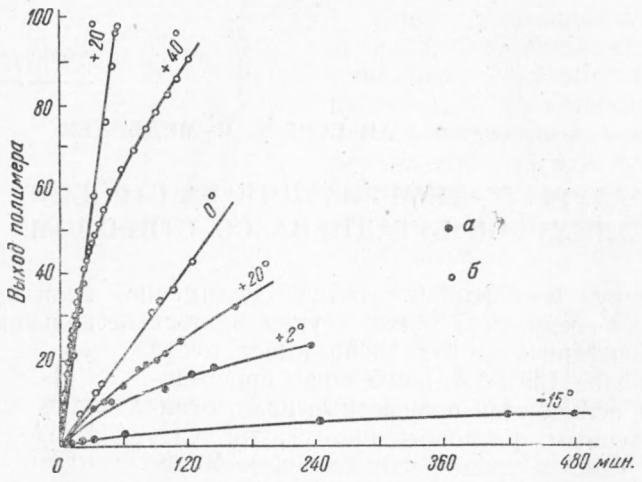


Рис. 2. Кинетика совместной полимеризации бутадиена со стиролом при различных температурах. *а* — опыты с глицерином, *б* — без глицерина

Концентрация полимера в растворе колебалась от 16,6 до 40,9 г/л и определялась взвешиванием сухого остатка после испарения сероуглерода в вакууме из точной навески раствора полимера. Толщина слоя при измерении спектров равнялась 0,2 мм.

На рис. 3 представлен общий вид спектра сополимера бутадиена со стиролом. Количество стирольных звеньев в полимере определялось по дифференциальной интенсивности полосы в области 700 $см^{-1}$, характерной для бензольного кольца, а содержание различных конфигураций бутадиеновых звеньев — измерением дифференциальной интенсивности полос 967 и 909 $см^{-1}$, которые отвечают, соответственно транс- и 1,2-конфигурации. Эти полосы связаны с деформационным колебанием — C = C — H-связей. Расчет относительного количества стирольных звеньев, 1,2- и трансконфигураций в полимере производился по закону Ламберта — Беера. Содержание цис-конфигураций бутадиеновых звеньев определялось по разности.

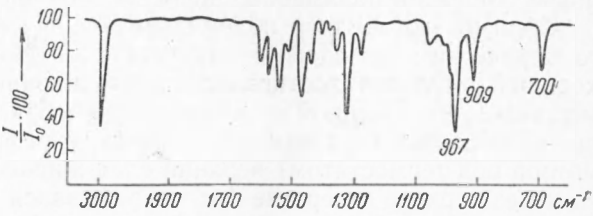


Рис. 3. Спектр бутадиен-стирольного полимера

Удельный коэффициент погашения K_{700} для полосы в области 700 $см^{-1}$ был определен по интенсивности этой полосы в спектре полистирола, полученного полимеризацией в эмульсии; $K_{700} = 1{,}7$ л/г · см.

Для расчета количества транс- и 1,2-конфигураций были взяты величины удельных коэффициентов погашения из литературных данных ([1], [3]). Следует отметить, что данные различных авторов по абсолютным значениям удельных коэффициентов погашения заметно расходятся, однако отношения удельных коэффициентов погашения для исследованных полос поглощения оказываются примерно постоянными. В связи с этим, поль-

зуясь измеренным нами коэффициентом погашения для стирольных звеньев и отношениями, взятыми из литературных данных, мы получили для удельных коэффициентов погашения для полос в области 967 и 909 $см^{-1}$ величины 1,7 и 2,18 л/г · см, соответственно. Этими величинами мы и пользовались для расчетов.

Ширина щели при измерениях в области 967 и 909 $см^{-1}$ равнялась 0,18 мм и в области 700 $см^{-1}$ — 0,40 мм.

Расчет количества разных конфигураций производился с учетом фона рассеяния, который присчитывался не к поглощению, а к пропусканию. Точность полученных результатов составляет в среднем ±2,5%. В табл. 1 приведены полученные данные.

Таблица 1

Т-ра опыта в °С	Содержание в %			
	стирольных звеньев	бутадиеновых звеньев		
		1,4 транс	1,2	1,4 цис
Опыты без глицерина				
0	16	56	13	15
+20	16	47	11	26
+38	15	39	12	34
Опыты с глицерином				
—15	32	53	12	3
0	(42)	51	10	—
+20	32	54	12	2

Таблица 2

Т-ра опыта в °С	Наличие глицерина	Ненасыщенность, рассчит. на г полимера, в %	Ненасыщенность, рассчит. с учетом содержания бутадиена, в %
+38	—	79	93
0	—	76	91
+20	+	63	93
0	+	62	92

Из данных табл. 1 следует, что для полимеров, полученных без глицерина, увеличение температуры полимеризации от 0 до +38° снижает количество транс-конфигураций на 17%. Изменение температуры полимеризации в исследуемом интервале для полимеров, полученных в присутствии глицерина, не влияет на состав полимера, однако в этом случае полимеры содержат в два раз больше стирола. Для проверки этого обстоятельства была определена ненасыщенность исследованных полимеров по методу А. А. Васильева ([4]) действием бромиода на раствор полимера в четыреххлористом углероде. Полученные данные приведены в табл. 2 и указывают на то, что ненасыщенность, рассчитанная на 1 г полимера, для полимеров, полученных с глицерином, значительно меньше, чем для полимеров без глицерина. Ненасыщенность, рассчитанная лишь на бутадиеновые звенья (с учетом содержания стирола в полимере), одинакова в обоих случаях, что указывает на правильность данных по содержанию стирола, полученных при помощи спектров.

Наблюдаемое сравнительно небольшое изменение содержания различных конфигураций в полимерах, полученных при различных температурах, свидетельствует о том, что влияние температуры полимеризации на свойства полимеров ([5]) вряд ли может быть связано только с различным соотношенем цис- и транс-конфигураций в этих полимерах, как предполагают некоторые авторы ([1, 3]).

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступило 22 I 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] E. J. Hart, A. W. Meyer, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1980 (1949); A. W. Meyer, Ind. Eng. Chem., **41**, 1570 (1949). [2] М. П. Бургова, А. А. Коротков, Изв. АН СССР, сер. физ., **14**, 452 (1950); L. E. Nilsen, R. Buchdahl, G. C. Clever, Ind. Eng. Chem., **43**, 341 (1951); J. R. Beatty, B. M. G. Zwicker, Ind. Eng. Chem. **44**, 742 (1952). [3] R. Hampton, Anal. Chem., **21**, 923 (1949); W. B. Treumann, F. T. Wall, Anal. Chem., **21**, 1161 (1949); L. H. Cross, R. B. Richards, H. A. Willis, Disc. Farad. Soc., No. 9, 235 (1950). [4] А. А. Васильев, ЖОХ, **17**, 923, 929 (1947). [5] Ю. М. Малинский, П. М. Хомиковский, Высокомолекулярные соединения, в. 11, 17 (1951).