

УДК 547.538.151:678.045.3

В. И. Мельниченко

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА С ПОЛИБУТАДИЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ ДИКУМИЛПЕРОКСИДА И МЕРКАПТАНОВ

Установлены особенности формирования молекулярной массы полистирольной матрицы на всех стадиях синтеза, связанные с реакциями передачи цепи на *n*-лаурилмеркаптан и *трет*-додецилмеркаптан. Значительное увеличение молекулярной массы с конверсией мономера обусловлено изменением соотношения вероятностей реакций рекомбинации макрорадикалов и передачи цепи на регулятор. По данным электронной микроскопии проанализировано влияние меркаптанов на надмолекулярную структуру образующегося полимера показано, что с повышением содержания регуляторов увеличивается размер дисперсных частиц и объем дисперсной фазы.

Процесс получения ударопрочных материалов сополимеризацией виниловых мономеров с диеновыми каучуками (ударопрочный полистирол (УП), АБС-пластики) осуществляют с применением пероксидных инициаторов, алифатических меркаптанов и других компонентов, оказывающих влияние не только на скорость и молекулярно-массовые характеристики, но и на показатели надмолекулярной структуры [1, 2]. Установлено, что в системе полистирол—стирол—полибутадиен пероксид бензоила (ПБ) и алифатические меркаптаны (RSH) неравномерно распределяются по фазам полимер-полимерной эмульсии (ППЭ) [3, 4], определены кинетические закономерности процесса сополимеризации в присутствии ПБ и *трет*-бутилпербензоата (ТБПБ) как инициаторов [5, 6]. В данной работе приведены результаты исследования влияния дикумилпероксида (ДКП), *n*-лаурилмеркаптана (НЛМ), *трет*-додецилмеркаптана (ТДДМ) как инициатора и регуляторов длины полимерной цепи на процесс сополимеризации стирола с полибутадиеном (ПБД) до глубоких стадий.

Для сополимеризации использовали стирол с содержанием 97.7 % основного вещества, очистку которого проводили согласно [7], и ПБД марки "СКД-ПС" со средневязкостной молекулярной массой ( $M_v$ )  $3.6 \cdot 10^5$ . Очистку ДКП проводили перекристаллизацией. Содержание серы в НЛМ и ТДДМ отличалось от теоретического не более, чем на 0.5 %. Количество образовавшегося сополимера определяли весовым методом, молекулярную массу ( $M$ ) — вискозиметрически, содержание привитого сополимера — методом селективного растворения [8]. Надмолекулярную структуру образующегося полимера изучали с

помощью электронной микроскопии (прибор "УЭМВ-100 ЛМ") [9].

Сополимеризацию в рассматриваемых системах до глубоких стадий осуществляли при 373—393 К. Полученные кинетические кривые конверсии мономера от времени отражают известный характер влияния алифатических меркаптанов на радикальную полимеризацию виниловых мономеров в массе, инициированную пероксидами [4], проявляющийся преимущественно в уменьшении скорости сополимеризации, особенно на стадии гель-эффекта, и зависящий как от исходного соотношения пероксид—меркаптан, так и от их реакционной способности в процессах зарождения и передачи цепи [10]. Образование малоактивных аллильных радикалов вследствие передачи цепи на ПБД также понижает скорость процесса, особенно на начальных стадиях, когда объемная доля непрерывной каучуковой фазы ППЭ составляет свыше 90 %. По мере увеличения исходной концентрации RSH скорость сополимеризации снижается, особенно в случае НЛМ, но не в такой мере, как это происходит при инициировании процесса ПБ или ТБПБ.

Зависимости  $M_v$  полистирольной составляющей образующегося полимера от конверсии мономера приведены на рис. 1. Значительный рост  $M_v$  с конверсией происходит при 373 К в присутствии НЛМ: по достижении глубины около 90 %  $M_v$  превышает первоначальную почти на порядок. При более высокой температуре (393 К) наблюдается умеренное увеличение  $M_v$  в ходе процесса полимеризации. Сущность наблюдаемых зависимостей состоит, на наш взгляд, в следующем. На начальных стадиях величину, обратную длине образующихся макромолекул

гомополимера вследствие рекомбинации макро-радикалов, определяет соотношение:

$$k_t V / k_p^2 [M]^2, \quad (1)$$

где  $k_p$  и  $k_t$  — константы скоростей реакций роста и обрыва цепи соответственно;  $V$  — скорость сополимеризации;  $[M]$  — текущая концентрация мономера.

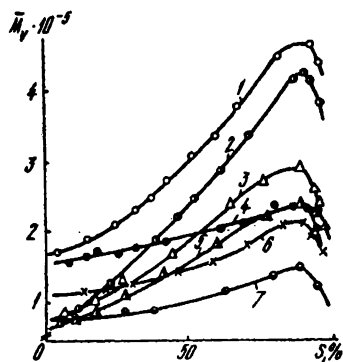


Рис. 1. Зависимость средневязкостной молекулярной массы полистирольной матрицы ( $M_v$ ) от конверсии мономера.  $T$ , К: 1—3 — 373; 4—7 — 393;  $[ДКП]_0 = 4.5 \cdot 10^{-3}$  кмоль/м<sup>3</sup>;  $[RSH]_0$ , кмоль/м<sup>3</sup> · 10<sup>3</sup>: 1, 4 — 0; 2, 5 — 2.25 НЛМ; 3, 6 — 2.25 ТДДМ; 7 — 1.13 НЛМ + 1.13 ТДДМ.

Обрыв же цепей вследствие передачи цепи на  $RSH$  можно оценить следующим образом:

$$k_{ts} [S] / k_p [M], \quad (2)$$

где  $k_{ts}$  — константа скорости реакции передачи цепи;  $[S]$  — текущая концентрация агента передачи цепи.

Результаты расчета указанных величин для различных исходных условий представлены в табл. 1. В расчетах использованы известные значения  $k_p/k_t^{1/2}$  [11] и  $k_{ts}$  [12], а скорость сополимеризации найдена численным дифференцированием экспериментальных кривых конверсия — время (глубина превращения мономера — до 10 %). При 373 К соотношение (2) более чем на порядок превышает соотношение (1), если в качестве регулятора в полимеризационной системе присутствует НЛМ. Следовательно, вероятность квадратичного обрыва растущих макроцепей на начальных стадиях низкая. Известно [10], что к 20 — 25 % конверсии мономера концентрация НЛМ снижается почти в 10 раз, поэтому соотношение (2) быстро уменьшается, соответственно молекулярная масса образующегося полимера значительно возрастает. Накладывается также то обстоятельство, что при относительно низких

Т а б л и ц а 1

Значения соотношений (1) и (2) в процессе сополимеризации стирола с ПБД. Исходная концентрация ДКП —  $4.5 \cdot 10^{-3}$  кмоль/м<sup>3</sup> (содержание ПБД — 6 % (мас.), конверсия мономера — 10 %)

$T$ , К	[НЛМ]	[ТДДМ]	$\frac{k_t V}{k_p^2 [M]^2} \cdot 10^4$	$\frac{k_{ts} [S]}{k_p [M]} \cdot 10^4$
	· 10 <sup>3</sup> , кмоль/м <sup>3</sup>			
373	4.5	—	2.6	53.2
373	2.25	—	2.9	26.6
393	4.5	—	8.0	53.6
393	2.25	—	8.5	26.8
373	—	4.5	2.7	6.6
373	—	2.25	3.0	3.3
393	—	4.5	8.0	8.4
393	—	2.25	8.5	4.2
393	2.25	2.25	8.0	30.0
393	1.13	2.25	8.4	17.4
393	2.25	1.13	8.0	28.9
393	1.13	1.13	8.5	15.5
373	—	—	4.5	—
393	—	—	9.0	—

температурах полимеризации проявление гелевого эффекта более значительно: уменьшение константы скорости обрыва растущих цепей отражается на величине соотношения (1) и приводит к росту молекулярной массы. Влияние температуры на соотношение (2) незначительно по той причине, что энергии активации реакций роста и передачи цепи на НЛМ очень близки. Поэтому в данном случае повышением температуры реакции на начальных стадиях практически невозможно существенно понизить молекулярную массу полимера. Для ТДДМ соотношения (1) и (2) сопоставимы, то есть обрыв цепей происходит почти равновероятно как путем рекомбинации макро-радикалов, так и передачи цепи, и с учетом того, что ТДДМ расходуется намного медленнее, чем НЛМ, рост  $M_v$  с глубиной конверсии имеет более плавный характер. Использование смеси меркаптанов, проявляющих различную активность в реакциях передачи цепи, позволяет в некоторой мере управлять процессом формирования молекулярной массы полимера. В табл. 1 представлены значения соотношений (1) и (2) для ряда смесей регуляторов, а на рис. 1 (кривая 7) приведена зависимость  $M_v$  полимера от конверсии для соотношения концентраций НЛМ и ТДДМ, равном

1: 1. Как видно из рис. 1, по ходу полимеризации не происходит существенного роста молекулярной массы, а к завершению процесса ее значение ниже, чем в остальных случаях. Необходимо отметить, что после глубины конверсии 80 % наблюдается некоторое снижение молекулярной массы полимера, замеченное ранее и обусловленное реакциями передачи цепи на ДКП и ПБД [12].

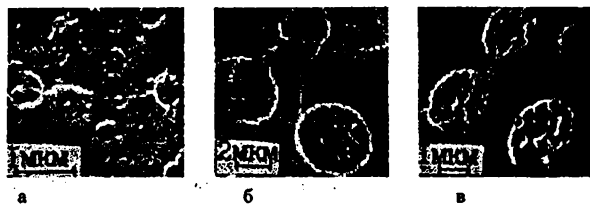


Рис. 2. Морфология полимера, полученного сополимеризацией стирола с полибутадиеном (6 % (мас.)) в присутствии  $4.5 \cdot 10^{-3}$  кмоль/м<sup>3</sup> ДКП при 373 К. [RSH]  $0 \cdot 10^3$ , кмоль/м<sup>3</sup>: а — 0; б — 2.25 НЛМ; в — 2.25 ТДДМ.

В табл. 2 приведены характеристики структуры полимеров для ряда исходных условий, а на рис. 2 — микрофотографии морфологии некоторых образцов. Если в отсутствие RSH средний размер дисперсных частиц ( $\bar{c}$ ) не превышает 1 мкм (см. табл. 2 и рис. 2, а), то введение ТДДМ или НЛМ в полимеризационную систему при прочих равных условиях приводит к увеличению  $\bar{c}$  в 3—4 раза (см. рис. 2, б, в) вследствие их большей окклюдированности, возрастанию количества привитого сополимера, среднего объема дисперсной фазы ( $\bar{V}$ ). В значительной мере наблюдаемые характеристики полимера являются следствием реакции передачи цепи на RSH, особенно на начальных стадиях в период формирования послепревращенной структуры ППЭ, в результате которой, с одной стороны, возрастает вероятность образования привитых ветвей, а с другой — повышается совместимость низкомолекулярных фракций полистирола с ПБД. Такие изменения структуры полимеров способствуют повышению физико-механических свойств УП и АБС-пластиков [1], из чего можно заключить, что исследованные системы ДКП — RSH могут быть использованы в качестве инициатора и регулятора в процессах получения ударопрочных материалов на основе стирола и полибутадиена.

**РЕЗЮМЕ.** Встановлено особливості формування молекулярної маси полістирольної матриці на всіх стадіях синтезу, що пов'язані з реакціями передачі ланцюга на *n*-лаурилмеркаптан та *трет*-додецилмеркаптан. Значне збільшення молекулярної маси з конверсією мономеру обумовлене зміною співвідношення ймовірностей реакцій рекомбінації макродикалів та передачі ланцюга на регулятор. За даними електронної мікроскопії проаналізовано вплив меркаптанів на надмолекулярну структуру полімеру, показано, що з підвищенням вмісту регуляторів збільшується розмір дисперсних частинок та об'єм дисперсної фази.

Т а б л и ц а 2

Физико-химические характеристики полимера на основе стирола и ПБД, полученного в присутствии  $4.5 \cdot 10^{-3}$  кмоль/м<sup>3</sup> ДКП и RSH (содержание ПБД — 6 % (мас.))

T, К	[НЛМ]	[ТДДМ]	Структурные параметры			P, г/100 г	$\bar{M}_v \cdot 10^{-5}$
	$\cdot 10^3$ , кмоль/м <sup>3</sup>	$\bar{V}$ , %	$\bar{c}$ , мкм	l, мкм			
373	—	—	16.4	0.5	2.7	19.4	4.4
373	4.5	—	39.3	4.8	7.4	26.0	3.2
373	2.25	—	34.9	2.8	5.3	25.7	3.3
393	4.5	—	40.0	4.5	6.8	23.3	1.6
393	2.25	—	31.8	2.5	5.3	21.6	1.9
393	—	4.5	29.3	5.2	2.3	23.4	1.2
393	—	2.25	31.3	1.8	4.1	22.9	1.8
393	2.25	2.25	34.3	3.7	6.0	18.4	1.3
393	1.13	2.25	32.9	2.1	4.4	19.9	1.2
393	2.25	1.13	30.2	1.8	4.1	17.7	1.5

**П р и м е ч а н и е.**  $\bar{V}$  — объем дисперсной фазы, %;  $\bar{c}$  — средний размер дисперсных частиц, мкм; l — среднее расстояние между частицами, мкм; P — содержание привитого сополимера, г/100 г;  $\bar{M}_v$  — средневязкостная молекулярная масса гомополистирольной матрицы.

кулярної маси з конверсією мономеру обумовлене зміною співвідношення ймовірностей реакцій рекомбінації макродикалів та передачі ланцюга на регулятор. За даними електронної мікроскопії проаналізовано вплив меркаптанів на надмолекулярну структуру полімеру, показано, що з підвищенням вмісту регуляторів збільшується розмір дисперсних частинок та об'єм дисперсної фази.

**SUMMARY.** The peculiarities of matrix molecular mass formation on all stages of synthesis connected with the reactions of chain transfer on *n*-laurilmercaptane and *трет*-dodecylmercaptane were established. The considerable increasing of molecular mass with monomer conversion is caused by changing of probabilities ratio of macro-radicals recombination and chain transfer on regulator reactions. The mercaptane influence on formed polymer supermolecular structure is studied by electron microscopy. It is shown that the disperse particles dimension and disperse phase volume are increased with regulator content increasing.

1. Бакнелл К. Б. Ударопрочные пластики. — Л.: Химия, 1981.
2. Полимерные смеси / Под ред. Д. Пола и С. Ньюмена. — Т. 2. — М.: Мир, 1981.
3. Ludwico W. A., Rosen B. L. // J. Appl. Polym. Sci. -1975. -19, № 4. -P. 757—768.
4. Мельниченко В. И., Бовкуненко О. П., Горяйнова Е. П., Енальев В. Д. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. -1987. -30, № 7. -С. 103—106.
5. Мельниченко В. И., Бовкуненко О. П., Енальев В. Д., Подосенова Н. Г. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1984. -№ 4. -С. 40—42.
6. Бовкуненко О. П., Мельниченко В. И., Горяйнова Е. П. и др. // Укр. хим. журн. -1990. -56, № 7. -С. 767—772.
7. Енальев В. Д., Мельниченко В. И. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1975. -№ 9. -С. 813—816.

8. Mory Y., Minoura V., Imoto M. // *Macromol. Chem.* -1957. -№ 1. -Р. 205—214.  
9. *Signa G.* // *J. Appl. Polym. Sci.* -1970. -14, № 7. -Р. 1781—1793.  
10. Мельниченко В. И., Бовкуненко О. П., Енальев В. Д. и др. // *Укр. хім. журн.* -1985. -51, № 11. -С. 1215—1219.

11. Hui W., Hamilec A. E. // *J. Appl. Polym. Sci.* -1972. -16, № 3. -Р. 749—769.  
12. Мельниченко В. И., Бовкуненко О. П., Шелест А. И., Горяйнова Е. П. // *Укр. хім. журн.* -1991. -57, № 1. -С. 96—99.

Донецкий государственный университет

Поступила 17.12.98

УДК 541.129.13

Л. В. Бажан, В. М. Жизневський, В. В. Гуменецкий, С. В. Майкова

## СУМІСНЕ ОКИСЛЮВАЛЬНЕ ДЕГІДРУВАННЯ, ОКИСЛЕННЯ ТА ОКИСЛЮВАЛЬНИЙ АМОНОЛІЗ БУТЕНУ-1 ТА ІЗОБУТИЛЕНУ

Досліджено процес сумісного окислення, окислювального амонілізу ізобутилену та окислювального дегідрування бутену-1 на оксидному  $\text{Mo}_{12}\text{SbTeO}_x$  каталізаторі, промотованому домішками берилію. Встановлено оптимальний за виходом продуктів (метакролеїн, метакрилонітрил, бутадієн-1,3), склад каталізатора та умови процесу.

Відомо [1], що в процесах піролізу та каталітичного крекінгу вуглеводневої сировини утворюється суміш вуглеводнів  $\text{C}_4$ , основну частину якої становлять олефіни та бутадієн-1,3 (БД). Вказані олефіни мають близькі температури кипіння і тому їх важко розділити на окремі компоненти. На нашу думку, доцільніше було б вилучити з цієї фракції бутадієн хемосорбцією аміачним розчином міді, а залишені олефіни окислити на відповідному каталізаторі. При цьому можна одержати додаткову кількість важливого мономера синтезу каучуків і метакролеїн (МА) — проміжний продукт одержання метакрилової кислоти, похідні якого широко використовуються в полімерній хімії. З іншого боку, якщо в реакційну суміш ввести  $\text{NH}_3$ , то ізобутилен, що міститься в фракції  $\text{C}_4$ , можна перетворити в метакрилонітрил (МАН), з якого можна одержати як метакрилової кислоти, так і її похідні.  $\text{NH}_3$ , який подається в реакційну суміш, може гальмувати реакції окислення, блокуючи активні кислотні центри поверхні контакту. Таке блокування може бути як позитивним, так і негативним. У першому випадку  $\text{NH}_3$  може блокувати сильні кислотні центри, на яких відбувається міцна хемосорбція олефіну з утворенням продуктів деструктивного та глибокого окислення, що веде до підвищення селективності процесу. В другому випадку  $\text{NH}_3$  може блокувати і активні центри парціального окислення, що буде впливати на активність каталізатора.

Наші дослідження каталітичної системи  $\text{Mo-Sb-Te-O}$  показали, що каталізатор складу  $\text{Mo}_{12}\text{SbTeO}_x$  має середні каталітичні властивості

в реакції сумісного окислення ізобутилену в МА і окислювального дегідрування бутену-1 в БД. Так, при температурі 693 К і часі контакту 3,6 с сумарний ступінь перетворення олефінів становить 72 %, а сумарна селективність за МА та БД — 74 %. Встановлено, що з підвищенням температури від 633 до 693 К селективність за БД зростає, а за МА знижується.

На нашу думку, доцільно було вивчити каталітичні властивості  $\text{Mo}_{12}\text{SbTeO}_x$  каталізатора також і в реакції сумісного окислювального дегідрування бутену-1 в БД і окислювального амонілізу ізобутилену в МАН. Дослідженню цього процесу на вищезазначеній каталітичній системі, промотованій домішками Ве, присвячена наша робота.

Каталізатори готували розчиненням у воді телурової кислоти ( $\text{H}_2\text{TeO}_4$ ), гексамолібдату амонію  $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot x\text{H}_2\text{O})$  при температурі 333 К та додаванням до цього розчину оксиду сурми ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ). Одержану суспензію перемішували протягом 1 год при вказаній температурі. Потім випаровували на водяній бані, сушили при 423 К протягом 4 год і прожарювали 5 год при 723 К. Одержану масу добре подрібнювали і таблетували. Таблетки розміром 2—3 мм засипали в реактор проточного типу і активували реакційною сумішшю (2 % (мол.) ізобутилену + 2 % (мол.) бутену-1 + 2 % (мол.)  $\text{NH}_3$  + 6 % (мол.)  $\text{O}_2$  в He) до сталої активності. Каталітичну активність приготованих каталізаторів визначали в імпульсній проточній установці з повним аналізом продуктів реакції методом ГРХ.

Каталітичні властивості вихідного каталіза-