

МЕХАНИЗМ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Г. А. КАЗАРЯН, В. А. САРКИСЯН, Р. Г. ГРИГОРЯН,
Р. С. АРУТЮНЯН и Ф. С. ДЬЯЧКОВСКИЙ

Государственный научно-исследовательский и проектный институт
полимерных клеев им. Э. Л. Тер-Газаряна, Кировакан

Поступило 3 VIII 1979

Предложен механизм катионной полимеризации стирола серной кислотой, включающий стадию образования π -комплекса между протоном и мономером. Методом гелепроникающей хроматографии (ГПХ) и теоретически рассчитаны среднечисловые молекулярно-массовые распределения, глубина полидисперсности и скорость полимеризации. Составлена клеевая композиция и изучено влияние молекулярной массы (ММ) и полидисперсности ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) на адгезионную прочность.

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылок 4.

В последнее время в связи с развитием ГПХ стало возможным изучение механизма полимеризационного процесса данными молекулярно-массового распределения (ММР). Как известно, функции ММР дают большую информацию и о некоторых физико-механических свойствах полученного полимера.

В работах Чиркова с сотр. [1, 2] было уделено большое внимание связи функции кислотности с ее каталитической активностью при катионных процессах полимеризации.

В работах по димеризации изобутилена на пленочных фосфорнокислотных катализаторах и его полимеризации в присутствии пленок серной кислоты сопоставление константы скорости с функцией кислотности среды привело авторов к выводу о применимости уравнения

$$\lg K = -BH_0 + \text{const}$$

где K — константа скорости реакции, H_0 — функция кислотности среды.

Однако в работах [3, 4] авторы считают, что при взаимодействии сольватированного протона с двойной связью мономера равновесно образуется π -комплекс, дальнейшая изомеризация которого приводит к образованию карбониевого иона. Лимитирующей стадией процесса является изомеризация π -комплекса. Существование линейной зависимости между $\lg K$ и H_0 авторы объясняют только наличием равновесия в стадии образования π -комплекса.

Исходя из анализа литературы и экспериментальных данных, нами предлагается механизм катионной полимеризации стирола серной кислотой, сделана попытка теоретически и экспериментально рассчитать функция ММР и сделать вывод о правильности предложенного механизма.

Экспериментальная часть

Дифференциальную кривую молекулярно-массового распределения (рис. 1) обрабатывали следующим образом: 1. был занумерован каждый счет; 2. каждая хроматограмма была разбита линиями через 2 мм, которые также были пронумерованы; 3. измерены высоты от точки пересечения вертикали с нулевой линией до точки пересечения этой же

вертикали с кривой; 4. по формуле $M_x = \frac{\sum n_i H_i}{\sum H_i}$, где H_i — измерен-

ная высота, n_i — номер соответствующей вертикали, было рассчитано положение центра тяжести кривой. Определив M_x , построили калибровочную кривую (рис. 2) в координатах $\lg M_x$ от V_e , где V_e — элюируемый объем. Для калибровки использовали узкие фракции полистирола ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,01$). ММР полистирола было определено методом ГПХ на приборе фирмы "Waters Associates" США.

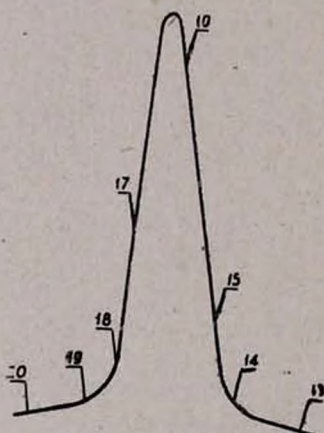


Рис. 1. Дифференциальная кривая ММР.

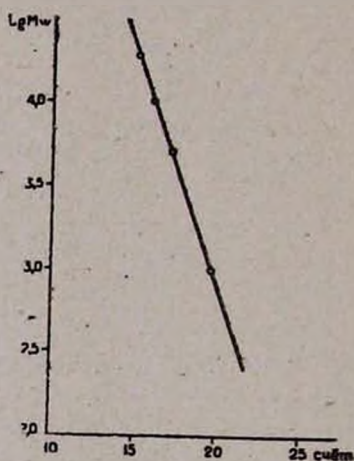


Рис. 2. Калибровочная кривая по ММР.

На основе полученных полистиролов с различными молекулярными массами и ММР были разработаны клеевые композиции и изучено их влияние на адгезионную прочность. Клеевая композиция имеет следующий состав (вес. %):

ПВА — бисерный	8—18
полихлоропрен (СКБР)	7—20
ZnO	1—5
полистирол	2,5—7
метилен хлористый	50—81,5

В качестве субстрата использовали хлопчатобумажную нить. Результаты испытаний приведены в табл. 1.

Используя полистиролы с различными M_n , мы получили полимеры с $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,15; 1,22; 1,33$ и экспериментально определили прочности склеивания на сдвиг, которые оказались равными 7,2; 8,4; 9,3 кг/см^2 , соответственно.

Кроме того, на основе пяти различных партий полиоксипропиленгликолевой смолы (ППГ), а также двух партий эпоксидной (ЭД-20) и фенолформальдегидной (СФ-010) смол, отличающихся друг от друга полидисперсностью по молекулярным массам, составили клеевые композиции и исследовали влияние ММР на прочность склеивания.

В качестве субстрата использовали сталь-3. Результаты исследований приведены в табл. 2.

Как видно из таблицы, адгезионная прочность сильно зависит от ММР исходной смолы. Поэтому, заранее измеряя $\bar{M}_w/\bar{M}_n$, можно контролировать свойства клеевой композиции, подбирая полимер с определенным ММР, обеспечивающим требуемую прочность.

Таблица 1
Зависимость прочности склеивания от M_n полистирола

M_n	Прочность склеивания, кг/см^2
500	5,2
1000	7,0
1500	7,8
2000	10,0
2500	8,0
3000	7,5

Таблица 2

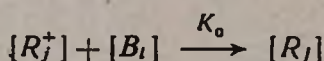
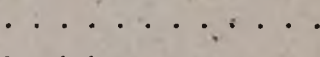
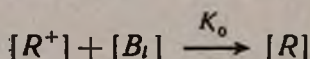
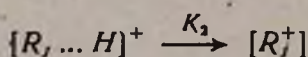
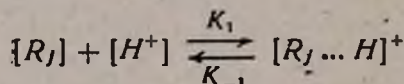
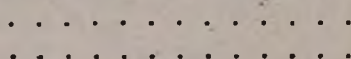
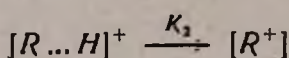
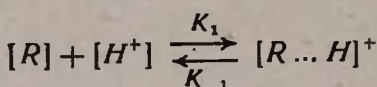
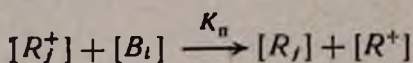
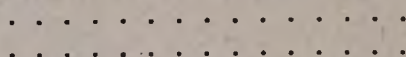
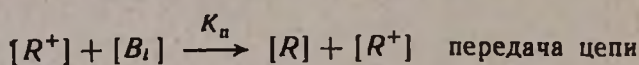
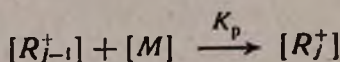
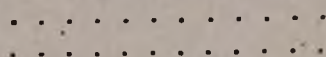
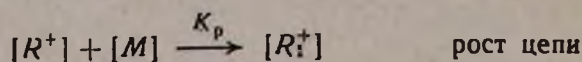
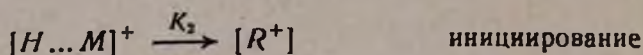
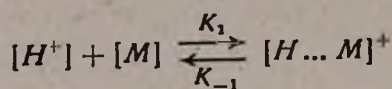
Влияние полидисперсности исходных смол на физико-механические свойства клеевых композиций на их основе

Состав клея, в. ч.	Величина полидисперсности $\bar{M}_w/\bar{M}_n$	Прочность на сдвиг при 20°C, кгс/см^2	Прочность на сдвиг при 100°C, кгс/см^2	Жизнеспособность, час
ППГ — 100	1,15	34,8	6	2,0
ТДИ* марки 102Т — 25,	1,21	26,1	5	2,0
MgO — 5	1,29	38,2	8	2,5
	1,31	45,6	10	3,0
	1,33	50,9	15	3,5
ЭД-20 — 100,	1,06	129	108	22
МА** — 40,	1,11	174	150	30
Нитрильный каучук марки СКН-26, 1—30				
ФФС марки СФ-010—100	1,30	22	13	6
Уротропин — 100,	1,62	43	32	10
Нитрид бора — 60				

* Толуиленизоцианат. ** Малениновый ангидрид.

Результаты и их обсуждение

Нами предлагается следующий механизм процесса полимеризации в описанных условиях:



где $[M]$ — мономер; $[R^+]$, $[R_1^+] \dots [R_j^+]$ — активные центры, $[B_l]$ — молекулы растворителя, мономера, „мертвого“ полимера, примеси и т. д.; $[R]$, $[R_1] \dots [R_j]$ — „мертвые“ молекулы полимера, K_2 — константа скорости иницирования; K_p , K_n , K_0 — константы роста, передачи и обрыва цепи, соответственно.

Для определения ММР нужно определить концентрации живых и мертвых цепей, а также их сумму.

Дифференциальное уравнение, описывающее скорости образования активных центров, следующее:

$$\frac{d \sum_{j=0}^{\infty} [R_j^+]}{dt} = \frac{K_1 K_2}{K_{-1} + K_2} \alpha C_{\text{кат.}} [M] + K_2 \sum_{j=0}^{\infty} [R_j \dots H]^+ - K_0 [B_i] \sum_{j=0}^{\infty} [R_j^+] \quad (1)$$

Для определения концентрации π -комплексов составляем дифференциальное уравнение

$$\sum_{j=0}^{\infty} [R_j \dots H]^+ = \frac{K_1}{K_1 + K_2} [H^+] \sum_{j=0}^{\infty} [R_j] \quad (2)$$

Подставив (2) в (1), получим

$$\begin{aligned} \frac{d \sum_j [R_j^+]}{dt} = & \frac{K_1 K_2}{K_{-1} + K_2} \alpha C_{\text{кат.}} [M] + \\ & + \frac{K_1 K_2}{K_{-1} + K_2} \alpha \cdot C_{\text{кат.}} \sum_j [R_j] - K_0 [B_i] \sum_j [R_j^+] \end{aligned} \quad (3)$$

Суммируя уравнения для R , R_1 , R_2 , ... R_j и решая его совместно с (1), получим

$$\sum_j [R_j^+] = \frac{\delta}{\beta} (1 - e^{\lambda t}) \quad (4)$$

$$\sum_j [R_j] = \frac{\gamma}{\beta} (1 - e^{\lambda t}) \quad (5)$$

где

$$\delta = AB_1; \quad \beta = -(BC_1 + CB_1); \quad \gamma = AC_1; \quad \lambda = -\alpha - \sqrt{\alpha^2 - \beta};$$

$$\alpha = \frac{C - B}{2}; \quad A = -\frac{K_1 K_2}{K_{-1} + K_2} \alpha C_{\text{кат.}} [M]; \quad B = \frac{K_1 K_2}{K_{-1} + K_2} \alpha \cdot C_{\text{кат.}};$$

$$B_1 = -\frac{K_1 K_2}{K_{-1} + K_2} \alpha \cdot C_{\text{кат.}}; \quad C = K_0 [B_i]; \quad C_1 = (K_n + K_0) [B_i]$$

Подставив (4) и (5) в уравнение (1), определим $[R^+]$ и $[R]$. Таким же образом определяем $[R_1^+]$, $[R_2^+]$, $[R_1]$ и $[R_2]$. По методу индукции определили $[R_j^+]$ и $[R_j]$, которые оказались равными

$$[R_j^+] = \frac{(K[M])' \omega_0 (\lambda - B_0)'}{(\lambda^2 + 2\alpha_0 \lambda + \beta_0)^{j+1}} (e^{\lambda_1 t} - e^{\lambda_2 t}) + \frac{(B_0 K_p [M])' \gamma_{01}}{\beta_0^{j+1}} \cdot (e^{\lambda_2 t} - 1) \quad (6)$$

$$[R_j] = \frac{A_0 (K_p [M])^j \omega_0 (\lambda - B_0)^{j-1}}{(\lambda^2 + 2\alpha_0 \lambda + \beta_0)^{j+1}} \cdot (e^{\lambda t} - e^{\lambda_0 t}) + \frac{A_0 \gamma_{01} (K_p [M])^j B_0^{j-1}}{\beta_0^{j+1}} \cdot (e^{\lambda_0 t} - 1) \quad (7)$$

где

$$\alpha_0 = \frac{A_{01} - B_0}{2}; \quad \beta_0 = -(A_{01} B_0 + B_{01} A_0);$$

$$\gamma_{01} = B_0 \left(K_n [B_i] \frac{\partial}{\partial} + \frac{K_1 K_2}{K_{-1} + K_2} [M] \right); \quad \lambda_0 = -\alpha_0 - \sqrt{\alpha_0^2 - \beta_0};$$

$$\omega = A_0 K_n [B_i] \frac{\partial}{\partial}; \quad \omega_0 = K_n [B_i] \frac{\partial}{\partial} (B_0 - \lambda); \quad A_0 = (K_n + K_0) [B_i];$$

$$A_{01} = K_p [M] + K_n [B_i] + K_0 [B_i]; \quad B_0 = K_1 [H^+] \left(\frac{K_{-1}}{K_{-1} + K_2} - 1 \right);$$

$$B_{01} = \frac{K_1 \cdot K_2}{K_{-1} + K_2} [H^+]$$

Обозначая

$$L_j = [R_j^+] + [R_j] \quad \text{и} \quad \frac{L_j}{\sum_j L_j} = \frac{[R_j^+]}{\sum_j [R_j^+]} + \frac{[R_j]}{\sum_j [R_j^+]}$$

получим

$$\frac{L_j}{\sum_j L_j} = \frac{S}{-\left[\gamma_{01} (e^{\lambda_0 t} - 1) \left(1 + \frac{A_0}{B_0} \right) C \ln \frac{b}{c} \right]} \quad (8)$$

где

$$S = \left[\gamma_{01} \cdot \left(\frac{a}{\beta_0} \right)^j (e^{\lambda_0 t} - 1) \left(1 + \frac{A_0}{B_0} \right) C + \right. \\ \left. + \omega_0 \beta_0 \left(\frac{b}{c} \right)^j (e^{\lambda t} - e^{\lambda_0 t}) \left(1 + \frac{A_0}{\lambda - B_0} \right) \right] \ln \frac{a}{\beta_0} \ln \frac{b}{c}$$

Уравнение (8) представляет собой среднечисловое ММР полимерных молекул по длине цепи.

В табл. 2 приведены рассчитанные и экспериментальные данные.

Как видно из табл. 2, данные, рассчитанные теоретически и определенные экспериментально, имеют близкие значения, что говорит о правдивости предложенной нами схемы полимеризационного процесса.

Скорость полимеризации определяется по формуле

$$W = \frac{d \int j L_j d_j}{dt} = \frac{\gamma_{01} \left(1 + \frac{A_0}{B_0} \right)}{\beta_0 \left(\ln \frac{a}{\beta_0} \right)^2} \lambda_0 e^{\lambda_0 t} + \frac{\omega_0 \left(1 + \frac{A_0}{\lambda - B_0} \right)}{C \left(\ln \frac{b}{c} \right)^2} (\lambda e^{\lambda t} - \lambda_0 e^{\lambda_0 t}) \quad (9)$$

Подставляя численные значения, получим

$$W = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л} \cdot \text{сек.}$$

Экспериментально определено

$$W = 3,06 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л} \cdot \text{сек.}$$

Таблица 2

Результаты ММР по ГПХ и теоретическим
данным

j	$L_j / \sum_j L_j$ теорет.	$L_j / \sum_j L_j$ экспер.
15	$6,71 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$
25	$6,08 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$
50	$4,35 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
100	$2,81 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$
125	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$
250	$1,45 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
300	$1,06 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$

Для определения глубины полидисперсности нами в отдельности определены $\overline{M}_w$ и $\overline{M}_n$, которые оказались равными

$$\overline{M}_w = \frac{\int_0^{\infty} j^2 L_j d_j}{\int_0^{\infty} j L_j d_j} = - \frac{S}{T}$$

где

$$S = 2 \left[\gamma_{01} C (e^{\lambda_1 t} - 1) \left(1 + \frac{A_0}{B_0} \right) \left(\ln \frac{b}{c} \right)^3 + \right. \\ \left. + \omega_0 \beta_0 (e^{\lambda_1 t} - e^{\lambda_2 t}) \left(\ln \frac{a}{\beta_0} \right)^3 \left(1 + \frac{A_0}{\lambda - B_0} \right) \right]$$

$$T = \gamma_{01} C (e^{\lambda_1 t} - 1) \left(1 + \frac{A_0}{B_0} \right) \left(\ln \frac{b}{c} \right)^2 + \\ + \omega_0 \beta_0 (e^{\lambda_1 t} - e^{\lambda_2 t}) \left(\ln \frac{a}{\beta_0} \right)^2 \left(1 + \frac{A_0}{\lambda + B_0} \right)$$

$$\overline{M}_n = \frac{\int_0^{\infty} j L_j d_j}{\int_0^{\infty} L_j d_j} = - \frac{S'}{T'}$$

где

$$S' = \gamma_{01} C (e^{\lambda'} - 1) \left(1 + \frac{A_0}{B_0} \right) \left(\ln \frac{b}{c} \right)^2 +$$

$$+ \omega_0 \beta_0 (e^{\lambda'} - e^{\lambda}) \left(\ln \frac{a}{\beta_0} \right)^2 \left(1 + \frac{A_0}{\lambda - B_0} \right)$$

$$T' = \left[\gamma_{01} C (e^{\lambda'} - 1) \left(1 + \frac{A_0}{B_0} \right) \ln \frac{b}{c} + \right.$$

$$\left. + \omega_0 \beta_0 (e^{\lambda'} - e^{\lambda}) \ln \frac{a}{\beta_0} \left(1 + \frac{A_0}{\lambda - B_0} \right) \right] \ln \frac{a}{\beta_0} \ln \frac{b}{c}$$

где $a = B_0 K_p [M]$; $b = K_p [M] (\lambda - B_0)$; $c = \lambda^2 + 2\alpha_0 \lambda + \beta_0$

Глубина полидисперсности, т. е. отношение $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$ определено экспериментально: $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,98$.

Как видим, данные, полученные экспериментально и теоретически, совпадают с достаточной точностью, что подтверждает правильность предложенной схемы катионной полимеризации олефинов протонными кислотами. Кроме того, это свидетельствует о том, что в работе [4] элементарные константы полимеризации были определены с достаточной точностью.

ՊՐՈՏՈՆԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐՈՎ ՕԼԵՖԻՆՆԵՐԻ ԿԱՏԻՈՆԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԻՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հ. Ա. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Վ. Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ռ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,
Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Ֆ. Ս. ԴՅԱԶԿՈՎՍԿԻ

Առաջարկված է պրոտոնային թթուներով օլեֆինների կատիոնային պոլիմերման մեխանիզմը:

Գել-թափանցիկ քրոմատոգրաֆիայով և տեսակաճորեն հաշված են միջին թթվային մոլեկուլային զանգվածային բաշխվածությունները, բաշխվածության խորությունը և պոլիմերման արագությունը:

Կազմված են սոսնձային կոմպոզիցիաներ և ուսումնասիրված են մոլեկուլային զանգվածային բաշխվածության խտության ազդեցությունը սոսնձման ամրության վրա:

INVESTIGATION OF THE CATIONIC POLYMERIZATION MECHANISM OF OLEFINS WITH PROTONIC ACIDS

G. A. KAZARIAN, V. A. SARKISSIAN, R. G. GRIGORIAN,
R. S. AROUTYUNIAN and F. S. DIÁCHKOVSKY

A general cationic polymerization mechanism of olefins using protonic acids has been proposed. Average number molecular-weight distri-

hutions, polydispersity depth and polymerization rate have been calculated by gel permeation chromatography and theoretically.

The influence of molecular weight and molecular weight distribution on the adhesion strength of polyolefins, epoxide and phenol-formaldehyde resins has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 496.
2. Г. Б. Манелис, Канд. дисс., М., 1959.
3. Г. А. Казарян, Ф. С. Дьячковский, Н. С. Ениколопан, ВМС, 1969, 822.
4. Ф. С. Дьячковский, Г. А. Казарян, Д. М. Егиазарян, Н. С. Ениколопан, ДАН СССР, 182, 1105 (1968).