

УДК 541.64

## ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ И АМИНОВ

*С. Д. Евстратова, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев*

В последнее время в литературе имеются указания на возможность полимеризации винильных соединений с инициирующими системами, где используются органические кислоты (или их производные) и амины.

Так Фуэно и Цурута [1] в 1955 г. показали, что метилметакрилат полимеризуется в присутствии бинарной смеси диметиланилин-бензилхлорид. Лалом и Грином [2] отмечалось, что некоторые органические кислоты (дихлоруксусная и трихлоруксусная) в сочетании с диметиланилином могут инициировать полимеризацию метилметакрилата. Однако подробного изучения полимеризации в присутствии системы кислота — аминами не проводилось. Юй Цяо [3] применял для инициирования полимеризации винильных мономеров систему бензойная кислота — диметиланилин. Уехара [4] исследовал полимеризацию метилметакрилата, инициированную системой трихлоруксусная кислота — диметиланилин.

Недавно Фуэно, Окамото и др. [5] изучалась полимеризация метилметакрилата при 60° в присутствии бинарных смесей: третичный амин — органический хлорид.

Авторами данной статьи подробно исследовалась полимеризация метилметакрилата в массе в присутствии органических кислот и диметиланилина [6].

Целью настоящей работы было исследование полимеризации винильных соединений в водных эмульсиях различных эмульгаторов в присутствии органических кислот и аминов.

### Экспериментальная часть

**Исходные вещества.** Мономеры — метилметакрилат (ММА), стирол (СТ), метилакрилат (МА) и акрилонитрил (НАК) — тщательно очищали от ингибитора и перед опытом дважды перегоняли при уменьшенном давлении в токе азота; их константы соответствовали литературным данным.

Третичные амины: диметиланилин (ДМА) и триэтиламин (ТЭА) освобождали от первичных и вторичных аминов и дважды перегоняли в вакууме в токе азота.

Бензойную кислоту (БК) дважды перекристаллизовывали из воды и сушили в вакуум-экскаторе при комнатной температуре.

Трихлоруксусную кислоту (ТХУ) перекристаллизовывали из бензола и высушивали над концентрированной серной кислотой в вакууме в течение нескольких дней [7].

В качестве эмульгаторов использовали предварительно очищенные сульфоформистат натрия (СМН), хлористый цетилпиридиний (ЦПХ) и эмульгатор МК (натриевые соли сульфокислот жирного ряда среднего состава  $C_{15}H_{31}SO_3Na$ ).

Дисперсионная среда: вода — бидистиллат; вторую перегонку проводили с щелочным раствором перманганата калия.

Работу вели с химически чистыми растворителями.

Для изучения кинетики полимеризации была применена дилатометрическая методика. Дозировку мономеров и DMA в дилатометр проводили в токе азота, тщательно очищенного от кислорода. Все опыты по полимеризации проводили при соотношении мономер : раствор эмульгатора = 1 : 2 (по объему).

Молекулярный вес полученных полимеров определяли вискозиметрически в бензоле при 25°. Для вычисления молекулярного веса использовали уравнение [8]:

$$[\eta] = 0,94 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.76}$$

### Результаты опытов и их обсуждение

Полимеризация винильных соединений в водных растворах различных эмульгаторов. С целью выяснения влияния природы эмульгатора на скорость полимеризации MMA в присутствии БК + DMA были поставлены опыты в водных растворах ряда эмульгаторов. Во всех случаях концентрация БК была равна концентрации DMA и соответствовала 0,015 моль/100 мл водной фазы.

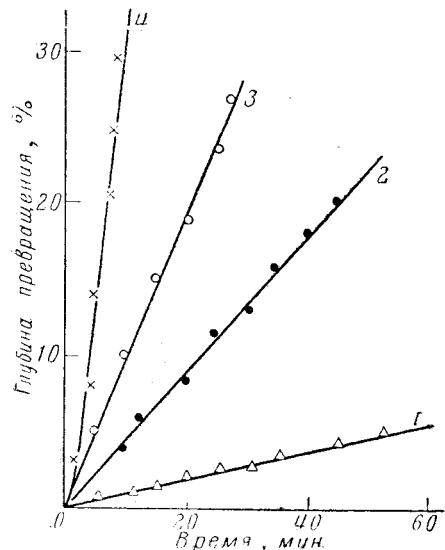


Рис. 1

Рис. 1. Влияние природы эмульгатора на скорость полимеризации MMA при 50°.  
[БК] = [DMA] = 0,015 моль/100 мл водной фазы. 1 — 2%-ный раствор лаурата натрия; 2 — 2%-ный раствор ЦПХ; 3 — 2%-ный раствор МК; 4 — 2%-ный раствор СМН

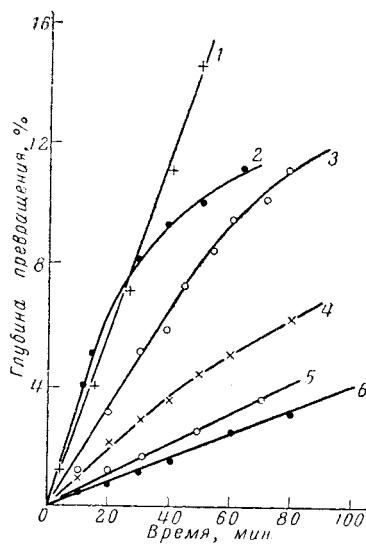


Рис. 2

Рис. 2. Полимеризация MMA в присутствии различных инициаторов при 30°.  
Эмульгатор — 2%-ный раствор МК. Концентрация инициаторов, моль/100 мл водной фазы:

1 — [БК] = 0,015; [DMA] = 0,015; 2 — [монохлоруксусная кислота] = 0,015; 3 — [БК] = 0,015;  
4 — [БК] = 0,015; [пиридин] = 0,015; 5 — [ПВ] = 0,063725; [пиридин] = 0,003725; 6 — [DMA] = 0,015

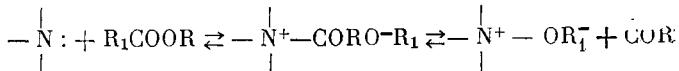
Результаты этой серии опытов представлены на рис. 1. Как видно из этого рисунка, скорость полимеризации MMA, инициированной системой БК + DMA, уменьшается в следующем ряду: СМН > МК > ЦПХ > лаурат натрия.

Из рис. 2 можно видеть, что из всех взятых инициаторов самым эффективным является система БК + DMA (эквимолекулярное количество = 0,015 моль/100 мл водной фазы). В водных растворах различных эмульгаторов в присутствии БК + DMA с наибольшей скоростью из взятых мономеров полимеризуется MMA (см. рис. 3, а, б, в). Здесь же для сравнения приведены данные о полимеризации этого мономера в присутствии одного из компонентов системы.

Показано, что MMA может полимеризоваться в присутствии одного DMA, причем скорость полимеризации в катионоактивном эмульгаторе

(ЦПХ) большие, чем в опытах, где применялся анионоактивный эмульгатор МК. В этих же условиях СТ, МА и НАК практически не полимеризуются (рис. 4, а).

По-видимому, MMA, являясь производным кислоты (сложный эфир), как и сама кислота, взаимодействует с ДМА, образуя промежуточный комплекс [6], который согласно схеме



распадается с образованием свободных радикалов.

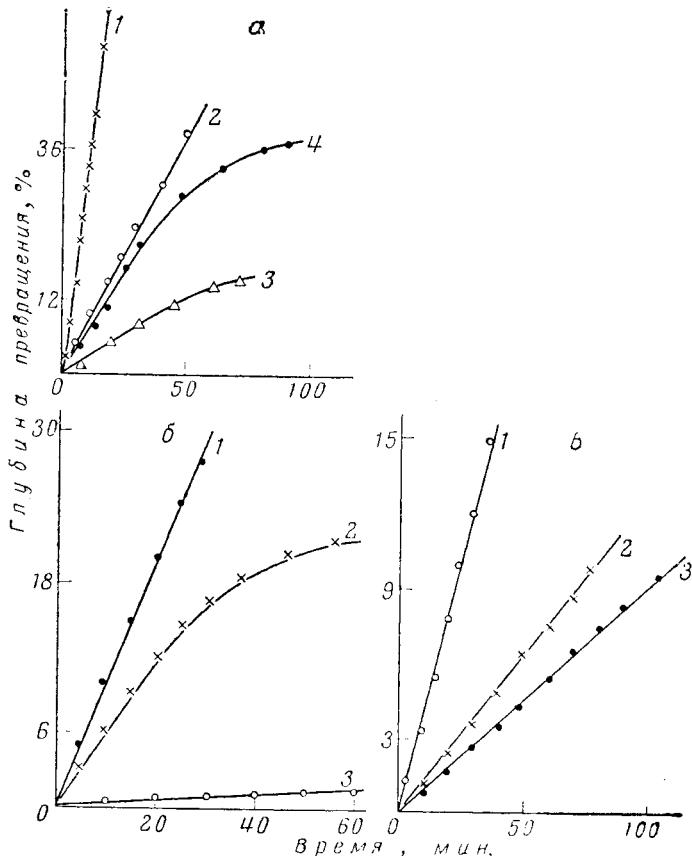


Рис. 3. Полимеризация виниловых соединений с различными эмульгаторами (2%-ные растворы)

Температура 50°; [БК] = 0,015 и [ДМА] = 0,015 моль/100 мл водной фазы. а — СМН; 1 — MMA + БК + ДМА; 2 — MMA + БК; 3 — MMA, термическая полимеризация; 4 — стирол + БК + ДМА; б — МК; 1 — MMA + БК + ДМА; 2 — стирол + БК + ДМА; 3 — НАК + БК + ДМА; в — ЦПХ; 1 — MMA + БК + ДМА; 2 — MMA + ДМА; 3 — стирол + БК + ДМА

В случае МА образование промежуточного комплекса затруднено.

Полимеризация MMA в присутствии жирного третичного амина (ТЭА) протекает с малой скоростью (кривая 3 на рис. 4, а). В растворах анионоактивных эмульгаторов (СМН, МК) MMA полимеризуется с одной бензойной кислотой.

На рис. 4, б представлены результаты опытов полимеризации различных мономеров в 2%-ном растворе МК в присутствии БК; здесь же для сравнения приведены данные о полимеризации MMA в присутствии ТХУ. Из этих данных можно видеть, что скорость полимеризации моно-

меров в присутствии БК уменьшается в следующем ряду: МА > MMA > СТ > НАК. В растворе катионоактивного эмульгатора (ЦПХ) MMA не полимеризуется в присутствии одной БК.

Полимеризация MMA в 2%-ном растворе ЦПХ в присутствии различных концентраций ДМА.

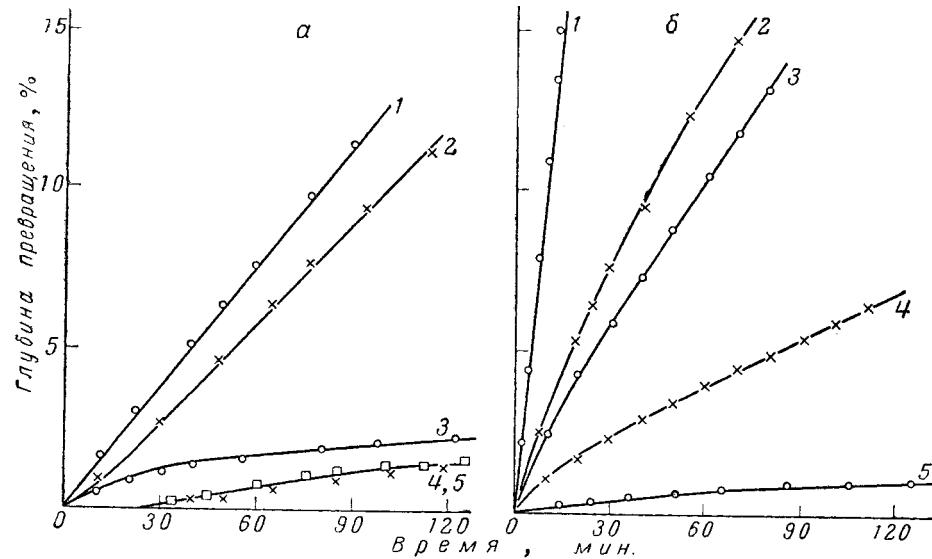


Рис. 4. Полимеризация виниловых соединений в присутствии одного из компонентов системы при 50°

Концентрация эмульгатора = 2%; [Амин] = 0,015 моль/10 мл водной фазы: а — ЦПХ: 1 — MMA + DMA; 2 — MMA + DMA в эмульгаторе МК; 3 — MMA + ТЭА; 4 — СТ + DMA; 5 — МА + DMA; 6 — МК; 7 — МА + БК; 8 — MMA + ТХУ; 9 — MMA + БК; 10 — СТ + БК; 11 — НАК + БК

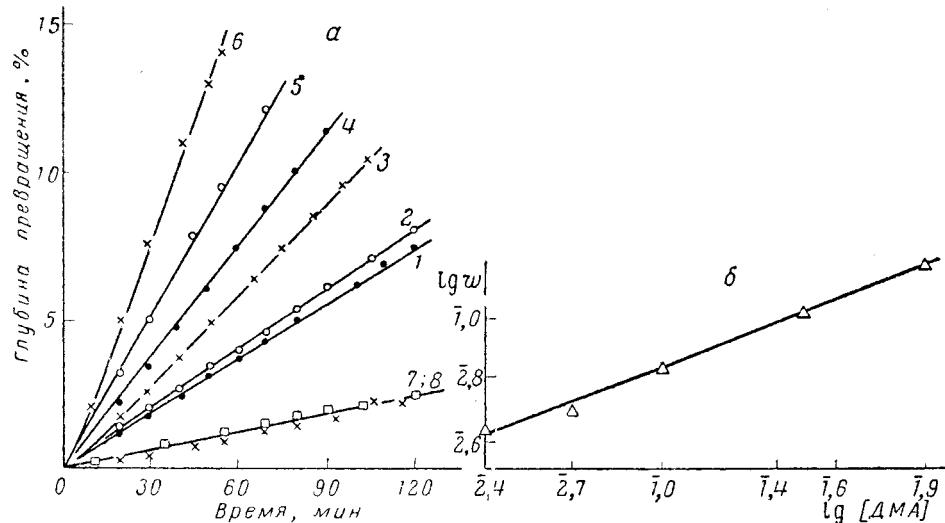


Рис. 5. Влияние концентрации DMA на скорость полимеризации MMA в 2%-ном растворе ЦПХ при 50°

[ДМА], моль/100 мл водной фазы. а: 1 — 0,00125; 2 — 0,0025; 3 — 0,005; 4 — 0,015; 5 — 0,04; 6 — 0,075; 7 — MMA + [БК] = 0,015; 8 — термическая полимеризация MMA; б: определение порядка реакции по амину

Скорость полимеризации MMA возрастает с увеличением концентрации DMA (рис. 5, а). Эти данные в координатах  $\lg w$  —  $\lg [\text{DMA}]$  были исполь-

зованы для определения порядка реакции по диметиланилину, который оказался равным 0,4 (см. рис. 5, б).

При использовании обычной зависимости скорости радикальной полимеризации от концентрации инициатора

$$w = k [\text{ДМА}]^{0.5} \quad (1)$$

была вычислена теоретическая кривая (см. рис. 6, кривая 2). Из сравнения экспериментальной и теоретической кривых видно, что для небольших концентраций ДМА (до 0,005 моль/100 мл водной фазы) применимо уравнение (1), а с увеличением концентрации амина наблюдается расхождение между теоретической и экспериментальной кривыми. По-видимому, снижение скорости полимеризации MMA при значительных концентрациях амина объясняется ингибирующим действием продуктов реакции [3, 9].

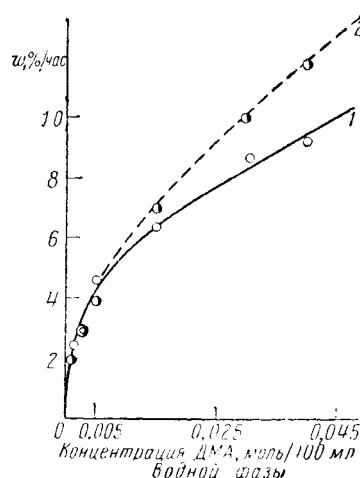


Рис. 6. Зависимость скорости полимеризации MMA в присутствии DMA от концентрации амина при 50°

Эмульгатор — 2%-ный раствор ЦПХ. 1 — экспериментальная кривая; 2 — теоретическая кривая по уравнению  $w = k [\text{DMA}]^{0.5}$

и полимеризации. Молекулярные весы полимеров, полученных при полимеризации MMA в присутствии DMA в 2%-ном растворе ЦПХ, уменьшаются с увеличением концентрации DMA (см. таблицу).

По данным таблицы была найдена зависимость молекулярных весов полимеров от концентрации DMA. Оказалось, что в зоне небольших концентраций амина (до 0,015 моль/100 мл водной фазы) соблюдается обратная пропорциональная зависимость между средним коэффициентом полимеризации полимера и концентрацией DMA:  $p = k / [\text{DMA}]^{0.4}$ , что указывает на участие амина в инициировании радикальной полимеризации MMA. Однако при больших концентрациях DMA (0,03 моль/100 мл водной фазы и выше) наблюдается более сильное снижение молекулярного веса, чем это следует из вышеприведенной зависимости. Исходя из предположения, что при больших концентрациях DMA последний участвует наряду с инициированием полимеризации в актах передачи и обрыва полимерных цепей, была вычислена константа переноса  $C$  из уравнения [11]:

$$\frac{1}{p} = C \frac{[S]}{[M]} + \frac{1}{P_0}$$

#### Полимеризация MMA в присутствии DMA в 2%-ном растворе ЦПХ при 50°

Концентрация DMA, моль/100 мл водной фазы	Начальная скорость полимеризации, %/час	Характеристическая вязкость, [%]	Молекулярный вес $10^{-5}$ [г]
0,0025	4,0	8,95	36,61
0,005	5,8	7,45	27,94
0,015	7,5	5,50	18,74
0,030	9,5	2,20	5,61
0,040	10,3	1,45	3,24

Полученные значения  $C$  приведены ниже.

[S]-ДМА, моль/100 мл водной фазы . . . . .	0,03	0,04
Константа переноса $C$ . . . . .	$2,57 \cdot 10^{-3}$	$3,51 \cdot 10^{-3}$

Как видно из этих данных,  $C$  является величиной постоянной, что подтверждает предположение об участии ДМА в актах передачи цепи.

### Выводы

1. Скорость полимеризации MMA, СТ и НАК в присутствии системы БК+ДМА уменьшается в следующем ряду эмульгаторов: СМН>МК>>ЦПХ>лаурат натрия.

2. Полимеризация в присутствии одного из компонентов системы определяется природой эмульгатора. Процесс полимеризации MMA с одним ДМА осуществляется как в анионоактивном (МК), так и в катионоактивном (ЦПХ) эмульгаторах; полимеризация в присутствии БК протекает только в растворах анионоактивных эмульгаторов (МК, СМН), причем скорость полимеризации мономеров с одной БК в 2%-ном растворе МК уменьшается в ряду МА>MMA>СТ>НАК.

3. Скорость полимеризации MMA в 2%-ном растворе ЦПХ, инициированной диметиланилином, возрастает с увеличением концентрации амина.

4. По составу сополимеров стирола с MMA, полученных в присутствии как системы БК+ДМА, так и ее компонентов в отдельности, показано, что процесс протекает по радикальному механизму.

5. Молекулярные веса полимеров, полученных при полимеризации MMA в присутствии ДМА, уменьшаются с увеличением концентрации амина.

Московский институт  
тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
8 VI 1962

### ЛИТЕРАТУРА

1. T. Fueno, T. Tsuruta, J. Furukawa, J. Polymer Sci., 15, 594, 1955.
2. J. Lal, R. Green, S. Ellis, J. Polymer Sci., 24, 75, 1957.
3. Юй Яо, Кандидатская диссертация, Москва, 1958.
4. R. Uehara, Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 685, 1958.
5. T. Fueno, H. Okamoto, T. Tsuruta, J. Furukawa, J. Polymer Sci., 36, 407, 1959.
6. М. Ф. Маргаритова, С. Д. Евстратова, Высокомолек. соед., 3, 390, 1961; М. Ф. Маргаритова, С. Д. Евстратова, Высокомолек. соед., 3, 398, 1961.
7. L. J. Andrews, R. M. Keefer, J. Amer. Chem. Soc., 82, 3059, 1960.
8. J. Baxendale, S. Water, M. Evans, J. Polymer Sci., 1, 237, 1946.
9. Ф. Грабак, Кандидатская диссертация, Москва, 1955.
10. R. Danoley, E. Kay, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1046, 1955.
11. F. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 65, 2324, 1943.

### EMULSION POLYMERIZATION OF VINYL COMPOUNDS IN THE PRESENCE OF ORGANIC ACIDS AND AMINES

S. D. Erstratova, M. F. Margaritova, S. S. Medvedev

Summary

The polymerization of vinyl compounds in aqueous solutions of various emulsifiers in the presence of organic acids and amines has been investigated. Polymerization of methylmethacrylate in anion and cation active emulsifiers can be initiated both by the system benzoic acid-dimethylaniline and by dimethylaniline alone. The rate of methylmethacrylate polymerization in cetylpyridinium chloride solution in the presence of dimethylaniline alone increases and the molecular weight decreases with increase in concentration of the amine. Polymerization of vinyl monomers can be initiated by benzoic acid alone only in the presence of anion active emulsifiers.