

УДК 66.095.26+678.744

**ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА ПРИ НИЗКИХ
ТЕМПЕРАТУРАХ**

С. Н. Трубицына, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев

В работах, посвященных полимеризации с участием аминов, было замечено, что скорость реакции значительно возрастает при переходе от полимеризации в массе к полимеризации в эмульсии [1—4]. На примере полимеризации метилметакрилата, инициированной системой диметиланилин — бензойная кислота [5], было показано, что возрастание скорости связано не с понижением величины энергии активации полимеризации в эмульсии, а с возрастанием величины, пропорциональной предэкспоненциальному множителю уравнения Аррениуса.

Целью настоящей работы являлось исследование полимеризации метилметакрилата (ММА) в эмульсиях, инициированной системами перекись бензоила — диметиланилин и перекись бензоила — цетилпиридинийхлорид, причем цетилпиридинийхлорид одновременно является эмульгатором и компонентом инициирующей системы.

Экспериментальная часть

Метилметакрилат (ММА) тщательно очищали от ингибитора и дважды перегоняли в токе азота.

Перекись бензоила (ПБ) осаждали из хлороформенного раствора металловым спиртом. Содержание активной перекиси — 99,5%.

Цетилпиридинийхлорид (ЦПХ) очищали переосаждением из ацетоновых растворов диоксаном.

Диметиланилин (ДМА) освобождали от первичных и вторичных аминов и дважды перегоняли в вакууме в токе азота.

Для изучения кинетики полимеризации использовали дилатометрический метод [6], исключающий попадание в систему кислорода. Все опыты по снятию кинетических данных проводили при соотношении мономер: раствор эмульгатора — 1:2 (по объему).

Молекулярные веса полимеров определяли вискозиметрически в бензole при 25° по уравнению [7]: $[\eta] = 0,94 \cdot 10^{-4} M^{0.76}$. Полимеризацию проводили при 20°.

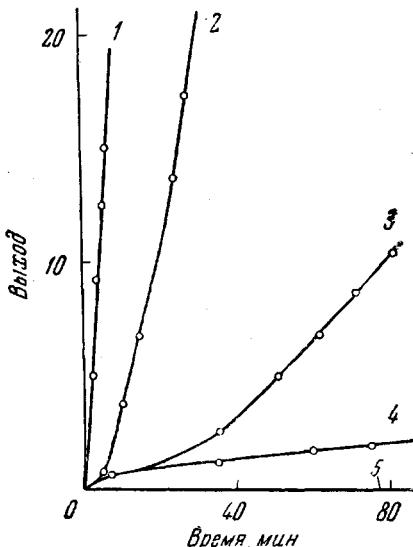


Рис. 1. Влияние pH среды на полимеризацию MMA при 20°:

[ПБ] = 0,0745 моль/л, [ЦПХ] = 0,125 моль/л (2%-ный). 1 — pH ~ 12,2; 2 — pH ~ 10,3; 3 — pH ~ 8,1; 4 — pH ~ 7,2; 5 — pH ~ 6,8. Выход на всех рисунках в г полимера / 100 мл водной фазы

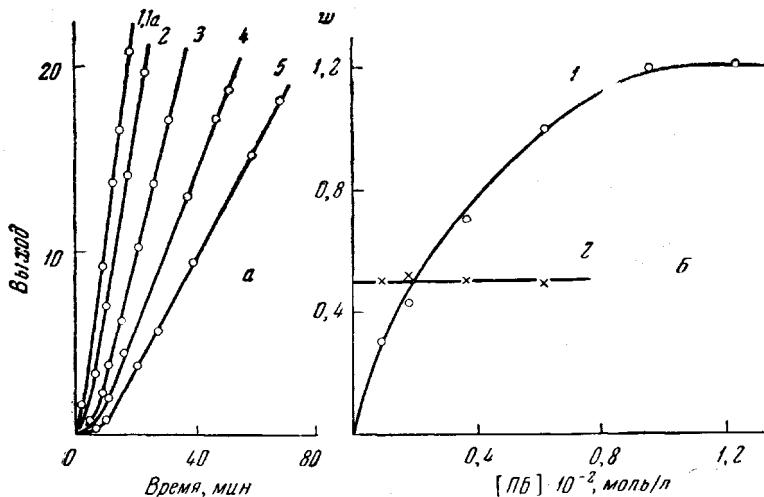


Рис. 2. а — Полимеризация ММА в присутствии различных концентраций ПБ:

$[ЦПХ] = 0,125$ моль/л, $T = 20^\circ$, $pH \sim 10,3$. Концентрация ПБ (моль/л):
 1 — 0,25, 1а — 0,19, 2 — 0,125, 3 — 0,0745, 4 — 0,0373, 5 — 0,0187;

б — изменение скорости и молекулярных весов:

1 — скорость, 2 — молекулярный вес ($4 \cdot 10^6$)

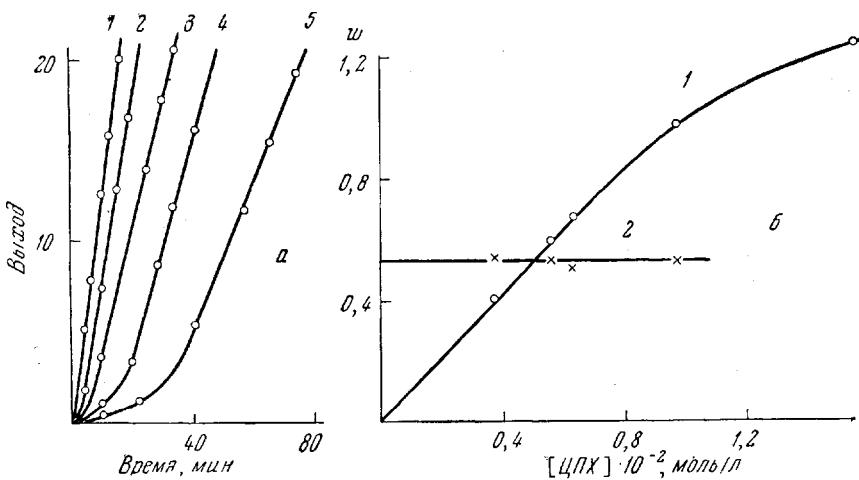


Рис. 3. а — Полимеризация ММА в присутствии различных концентраций ЦПХ:

$[ПБ] = 0,0745$ моль/л, $T = 20^\circ$, $pH \sim 10,3$. Концентрация ЦПХ (моль/л): 1 — 0,312,
 2 — 0,194, 3 — 0,125, 4 — 0,112, 5 — 0,0745;

б — Изменение скорости и молекулярных весов:

1 — скорость, 2 — молекулярный вес ($4 \cdot 10^6$)

Результаты опытов и их обсуждение

Инициирование системой ПБ + ЦПХ. С целью выяснения условий участия ЦПХ в инициировании, изучали полимеризацию ММА при различных значениях pH среды. Опыты показали (рис. 1), что ММА не полимеризуется в кислых и нейтральных средах, но уже небольшая щелочность обеспечивает протекание реакции с достаточной скоростью. В дальнейшем все исследования вели при $pH 10,2 \pm 0,1$, причем для под-

держания постоянного значения pH в течение всего процесса водную fazу готовили на буферных растворах.

Исследование кинетики полимеризации MMA проводили при постоянной концентрации одного из компонентов инициирующей системы (ПБ или щелочного ЦПХ) и меняющейся концентрации другого. Результаты опытов, представленных на рис. 2 и 3, показывают, что скорости полимеризации возрастают как с увеличением концентрации ПБ, так и щелочного ЦПХ, т. е. оба эти компонента принимают участие в актах инициирования полимеризации. Данные рис. 2 и 3 в координатах $\lg w - \lg [ПБ]$ и $\lg w - \lg [ЦПХ]$ были использованы для определения порядка реакций по ПБ и ЦПХ, которые оказались равными 0,5 и 1 соответственно.

Увеличенный расход ЦПХ (щелочного) по сравнению с ПБ объясняется тем, что он выполняет одновременно две функции: является эмульгатором и компонентом инициирующей системы.

На рис. 2 и 3 также представлены значения молекулярных весов полученных полимеров. Величина молекулярного веса ($2 \cdot 10^6$) остается постоянной не только при изменении концентрации эмульгатора, но и концентрации ПБ, что является необычным.

Результаты опытов по изменению концентрации мономера (рис. 4) приводят к следующему: скорость реакции пропорциональна концентрации мономера в первой степени.

Для определения общей энергии активации полимеризации MMA проводили изучение процесса при 15, 20, 25 и 30° (рис. 5, a). С повышением температуры скорость полимеризации возрастает, а молекулярные веса падают. Энергия активации оказалась равной $11,2 \pm 0,3$ ккал/моль.

Значения параметров E , K , B для полимеризации метилметакрилата

Параметры	В эмульсии		$[ПБ] = [ДМА] = 0,0745$ моль/л;
	$[ПБ] = [ЦПХ] = 0,0745$ моль/л; рН ~ 10,3	$[ПБ] = [ДМА] = 0,0745$ моль/л; рН ~ 6,8; ЦПХ = 1%	
E , ккал/моль	11,2	11,5	11,0
w , г/мл · мин	0,42	0,76	0,145
K , мл/г · мин	6,4	10,0	0,6
B	$0,5 \cdot 10^{10}$	$1,5 \cdot 10^{10}$	$0,7 \cdot 10^8$

На основании экспериментальных данных общая скорость полимеризации MMA в зависимости от концентрации ПБ, ЦПХ и мономера может быть представлена уравнением:

$$w = K \cdot [ПБ]^{0,5} \cdot [ЦПХ] \cdot [M]. \quad (1)$$

По этому уравнению были подсчитаны значения константы скорости (K) и величины, пропорциональной предэкспоненциальному множителю уравнения Аррениуса (B). Данные представлены в таблице.

Иницирование системой ПБ + DMA. Для исследования полимеризации MMA в присутствии этой системы применяли в качестве

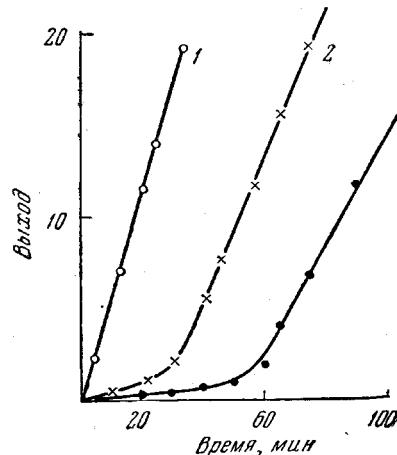


Рис. 4. Полимеризация MMA под влиянием инициирующей системы ПБ + ЦПХ при различных концентрациях мономера:

$[ПБ] = [ЦПХ] = 0,0745$ моль/л, $T = 20^\circ$,
рН ~ 10,3. Соотношение фаз органическая : водная: 1 — 1 : 1, 2 — 1 : 2,
3 — 1 : 4

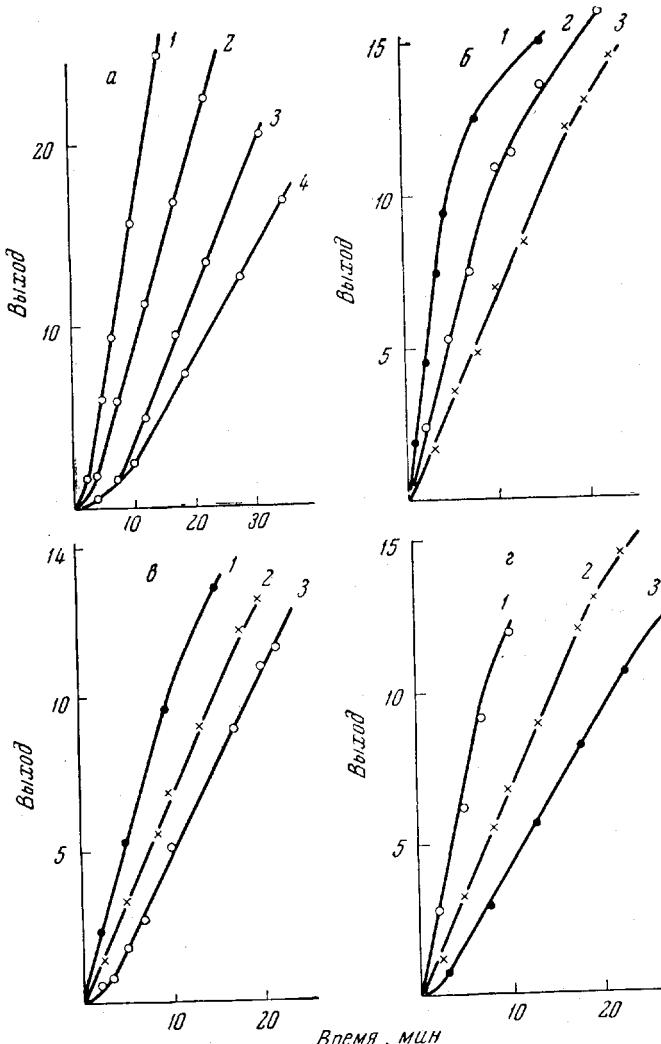


Рис. 5. Полимеризация ММА в присутствии системы: а — ПБ + ЦПХ при различных температурах:

[ПБ] = [ЦПХ] = 0,112 моль/л, pH ~ 10,3. 1 — 30°, 2 — 25°, 3 — 20°, 4 — 15°;

б — ПБ + ДМА при различных концентрациях эмульгатора ЦПХ: T = 20°, [ПБ] = [ДМА] = 0,0745 моль/л, pH ~ 6,8; ЦПХ: 1 — 3%, 2 — 2%, 3 — 1%;

в — ПБ + ДМА при эквимолекулярном соотношении компонентов ПБ и ДМА:

[ЦПХ] = 1%, pH ~ 6,8, T = 20°; [ПБ] = [ДМА] (моль/л): 1 — 0,125, 2 — 0,0745, 3 — 0,03;

г — ПБ + ДМА при разных температурах:

[ПБ] = [ДМА] = 0,0745 моль/л, pH ~ 6,8; 1 — 25°, 2 — 20°, 3 — 15°

эмulsionатора ЦПХ в нейтральной среде, причем в этих условиях (см. рис. 1). ЦПХ участия в инициировании не принимает. На основании данных рис. 5, б и в составлено уравнение зависимости скорости полимеризации ММА от концентрации инициирующей системы и эмульгатора:

$$w = K_1 \cdot ([\text{ПБ}][\text{ДМА}])^{0,5} \cdot [\text{M}] \cdot [\text{ЦПХ}] \quad (2)$$

Величина энергии активации, найденная из данных рис. 5, г, равна 11,5 ккал/моль; B_1 и K_1 , вычисленные из уравнения (2), представлены

в таблице, в которой для сравнения приведены значения E и B для полимеризации ММА, инициированной системой ПБ + ДМА в массе, вычисленные на основании экспериментальных данных [8].

Из данных таблицы можно видеть, что при одинаковых значениях E во всех случаях величины B сильно различаются при проведении полимеризации в массе и эмульсии. По-видимому, основными причинами изменения энтропийного фактора являются как более благоприятная ориентация молекул мономера в поверхностных слоях эмульгатора, так и изменение энтропии начального состояния системы в связи с комплексообразованием и сольватацией.

Сравнение молекулярных весов полимеров, полученных при инициировании процесса 1-й и 2-й системами, показывает, что ДМА снижает молекулярный вес на два порядка. Это указывает на ингибирующее действие продуктов реакции ПБ и ДМА, главным образом монометиланилина [8]. Подтверждением этого служит и характер кинетических кривых.

Выводы

1. Исследована кинетика полимеризации метилметакрилата в эмульсии, инициированной системами перекиси бензоила + диметиланилина и перекись бензоила + центиляпиридинийхлорид (щелочной).

2. Найдена зависимость полимеризации от концентрации инициирующей системы, эмульгатора и мономера.

3. Определены значения общей энергии активации полимеризации метилметакрилата в эмульсии и массе.

4. Вычислены значения величины B , пропорциональному предэкспоненциальному множителю уравнения Аррениуса. Значение B для эмульсии на два порядка превышает значение B для массы. Дано вероятное объяснение этому факту.

5. Определены молекулярные веса полимеров, полученных в присутствии двух инициирующих систем. Оказалось, что наличие диметиланилина понижает молекулярные веса на два порядка.

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

Поступила в редакцию
26 XII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Маргаритова, С. Д. Евстратова, Высокомолек. соед., 3, 390, 1961.
2. С. Д. Евстратова, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 5, 1574, 1963.
3. Ф. Грабак, Collect. Czechsl. chem. comm., 25, 829, 1960.
4. Э. Дорожак, Дипломная работа МИТХТ им. Ломоносова, 1956.
5. С. Д. Ставрова, Диссертация, 1964.
6. М. Ф. Маргаритова, С. Д. Евстратова, Высокомолек. соед., 3, 398, 1961.
7. J. Vaxeu d'ole, S. Bwywater, M. Ewans, J. Polymer Sci., I, 237, 1946.
8. Юй Цяо, Диссертация, 1958.

INITIATION OF POLYMERIZATION BY THE SYSTEM BENZOYL PEROXIDE — ALKYL PYRIDINIUM IN ALKALINE SOLUTIONS

S. N. Trubitsyna, M. F. Margaritova, S. S. Medvedev

Summary

Some vinyl and diene monomers (methyl acrylate, styrene, chloroprene, isoprene, butadiene) polymerize very rapidly at 10—20° in the presence of benzoyl peroxide and cetylpyridinium chloride/bromide in alkaline solutions. Exceptions are acrylonitrile and methyl acrylate which do not polymerize under these conditions. In order to elucidate the role of alkylpyridinium in the initiation of polymerization the rate of the alkylpyridinium induced decomposition of the peroxide in benzene emulsions in alkaline media has been investigated. The rate has been found to diminish with time. Inhibition of the reaction is associated with the accumulation of benzoic acid in the system. It is believed that the activating effect of alkylpyridinium compounds is due to their chemical reaction with the peroxide. The reaction is first order in peroxide and second order in alkylpyridinium. The activation energy of decomposition of the peroxide is 7.1 kcal/mole.