

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

1969

№ 1

УДК 66.095.26:678.744

ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ СИСТЕМ ПЕРЕКИСЬ БЕНЗОИЛА — ПИРИДИНИЕВОЕ ОСНОВАНИЕ

A. Я. Чернихов, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев

Как было показано в работах [1—3], в определенных условиях эмульгатор может участвовать в актах инициирования полимеризации, являясь компонентом инициирующей системы.

В работе [3] было сделано предположение, что возможность участия эмульгатора цетилпиридинийхлорида (ЦПХ) в актах инициирования связана с превращением его в щелочных средах в пиридиниевое основание, которое в дальнейшем изомеризуется в псевдооснование. Последнее, так же как и третичные амины, образует с перекисью бензоила (ПБ) систему перекись — амин, продуктирующую свободные радикалы, способные инициировать полимеризацию.

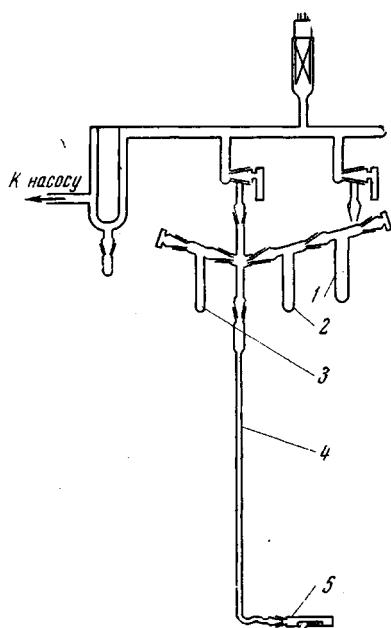


Рис. 1. Схема установки для дозировки компонентов эмульсионной полимеризации:

1 — мерник для H_2O ; 2 — мерник для раствора эмульгатора; 3 — мерник для мономера; 4 — градуированный капилляр; 5 — широкая часть с магнитной мешалкой и навеской ЦП

духа и CO_2 . Для обеспечения полноты обмена анионит брали в 10-кратном избытке по отношению к пиридиниевому соединению. Такое соотношение компонентов, как показали данные анализа на содержание азота ($N = 4,34\%$) и галоида ($Cl = 0,88\%$), обеспечивало обмен ионов галоида на OH^- -ионы на 90—95%.

* В экспериментальной работе принимали участие М. В. Евсюкова, И. Н. Пяткина и С. Я. Говор.

Целью настоящей работы явилось исследование взаимодействия ПБ с пиридиниевыми основаниями, полученными на основе ЦПХ и ряда производных этилпиридинийбромида, а также полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии этих систем.

Экспериментальная часть *

Цетилпиридинийхлорид трижды перекристаллизовывали из ацетона и сушили в вакууме.

Производные этилпиридинийбромида, синтезированные в лаборатории Простакова (Университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы), тщательно перекристаллизовывали из этилового спирта и сушили в вакууме. Чистоту всех пиридиниевых производных оценивали по температурам плавления и данным элементарного анализа.

Перекись бензоила очищали обычным способом.

Анионит АВ-17 — технический продукт с диаметром зерна 0,5—0,7 мм, находящийся в Cl^- -форме, обрабатывали 20-кратным количеством (по обменной емкости) 10%-ного раствора KOH , а затем таким же объемом дистиллированной воды. Обмен четвертичных солей пиридиния производили при комнатной температуре в токе N_2 для предотвращения контакта с кислородом воздуха и CO_2 .

Для обеспечения полноты обмена анионит брали в 10-кратном избытке по отношению к пиридиниевому соединению. Такое соотношение компонентов, как показали данные анализа на содержание азота ($N = 4,34\%$) и галоида ($Cl = 0,88\%$), обеспечивало обмен ионов галоида на OH^- -ионы на 90—95%.

Взаимодействие ПБ с пиридиниевыми основаниями проводили в инертной атмосфере при $20 \pm 0,1^\circ$ в эмульсиях, содержащих основание в водной фазе, а ПБ — в органической (бензол или хлороформ). Содержание свободной ПБ в системе устанавливали по результатам иодометрического титрования. Предварительные опыты показали, что взаимодействие протекает одинаково как в бензольной эмульсии, так и в эмульсии CHCl_3 . Однако использование CHCl_3 , облегчает проведение иодометрического титрования: точка перехода устанавливается более четко.

Измерения pH производили с помощью прибора ЛПУ-01.

Метилметакрилат очищали согласно общепринятой методике.

Дозировку компонентов полимеризации производили в бескислородных условиях на установке, изображенной на рис. 1. Для более точной дозировки раствора эмульгатора мерник 2 промывали небольшим количеством воды из мерника 1, которое также переносили в широкую часть дилатометра.

ИК-спектры полиметилметакрилата регистрировали на приборе UR-10. Микроструктуру полимера оценивали по величине фактора J , рассчитываемого по методу Гуда [4]. Расчет молекулярного веса полиметилметакрилата производили по характеристической вязкости $[\eta]$, определенной для растворов полимера в хлороформе при 25° [6].

Все опыты по взаимодействию и полимеризации проводили при $20 \pm 0,1^\circ$ при соотношении органической и водной фаз, равном 1 : 2.

Результаты и их обсуждение

Исследование взаимодействия ПБ с пиридиниевыми основаниями. При пропускании 1%-ного водного раствора ЦПХ через колонку, заполненную сильноосновным анионитом АВ-17 в Cl-форме (АВ-17-OH), получен гидрат окиси цетилпиридиния (ЦП-OH). Переход из солевой формы в форму пиридиниевого основания сопровождался появлением лимонно-желтой окраски, которая с течением времени переходила в темно-коричневую. Скорость изменения окраски значительно увеличивалась при использовании более концентрированных растворов и повышенных температур.

На рис. 2 представлены данные о взаимодействии ПБ с ЦП-OH, проведенном в эмульсиях хлороформа в воде. Как можно видеть, взаимодействие протекает со значительной скоростью в первые 20 мин., а затем постепенно затухает. Сравнение полученных результатов с данными о взаимодействии ПБ с ЦПХ в водном растворе буфера [1], обеспечивающего $\text{pH} = 10,3$ (ЦПХщел.), позволяет сделать предположение о том, что $\text{pH} = 10,3$ недостаточно для полного перевода ЦПХ в ЦП-OH (свежеприготовленный 1%-ный раствор ЦП-OH имеет $\text{pH} > 11,25$).

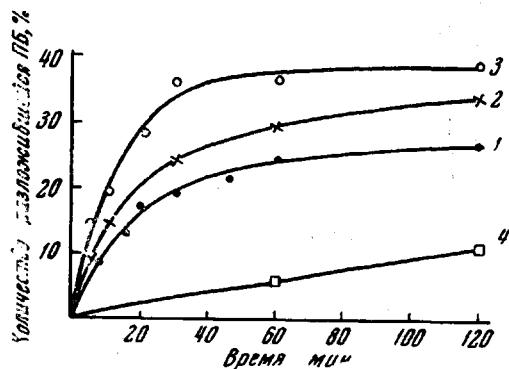


Рис. 2. Взаимодействие ПБ с ЦП-OH
[ПБ] = [ЦП-OH] $\sim 0,03$ моль/л водной фазы:

1 — свежеприготовленный раствор ЦП-OH, $\text{pH} = 11,25$; 2 — раствор ЦП-OH, выдержаный при 20° в течение суток, $\text{pH} = 11,05$; 3 — раствор ЦП-OH, прогретый в течение 2 час. при 80° сразу после обработки на АВ-17-OH, $\text{pH} = 8,47$; 4 — раствор ЦПХ в буферной системе с $\text{pH} = 10,3$

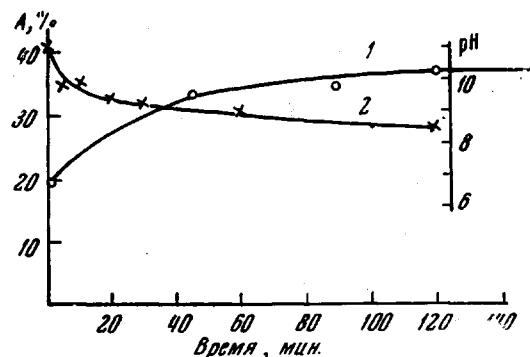
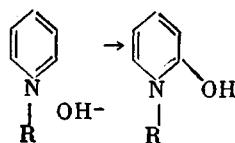


Рис. 3. Изменение активности (1) и pH водного раствора (2) ЦП-OH в ходе нагревания при 80° ; [ЦП-OH] $\simeq 0,03$ моль/л водной фазы

A — количество ПБ, разложившейся за первые 30 мин.

Это в свою очередь может являться причиной более низких скоростей взаимодействия (рис. 2, кривая 4), поскольку концентрация пиридиниевого основания определяет содержание



в системе активного псевдооснования.

Увеличение скорости взаимодействия ЦП-ОН с ПБ, вероятнее всего, связано с медленным протеканием изомеризации, которая может быть ускорена при использовании повышенных температур. Действительно, при

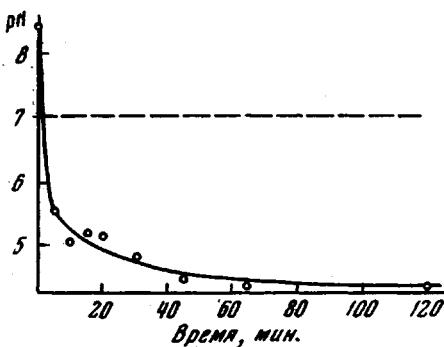


Рис. 4

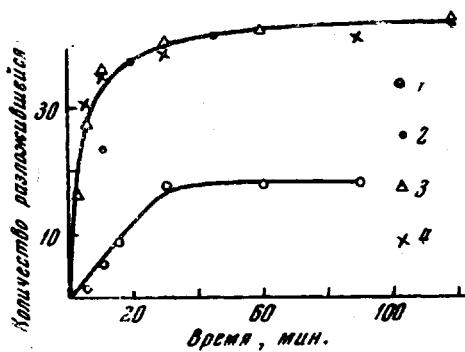


Рис. 5

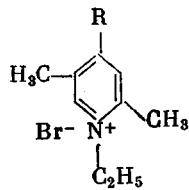
Рис. 4. Изменение pH водного раствора ЦП-ОН при взаимодействии с ПБ; [ПБ] = [ЦП-ОН] $\sim 0,03$ моль/л водной фазы

Рис. 5. Взаимодействие ПБ с N-этилпиридиниевыми основаниями; [ПБ] = [пиридиниевое основание] $\simeq 0,03$ моль/л водной фазы:
1 — R = C₆; 2 — R = C₈; 3 — R = C₇; 4 — R = C₉

80° раствор ПЦ-ОН достигает максимальной активности уже через 2 часа (рис. 3). Наряду с повышением активности ЦП-ОН в ходе нагревания наблюдалось также постепенное понижение pH раствора от $\sim 11,25$ до $\sim 8,5$. Можно думать, что понижение pH, соответствующее уменьшению концентрации OH-ионов более чем на два порядка, связано с превращением пиридиниевого основания в псевдооснование*.

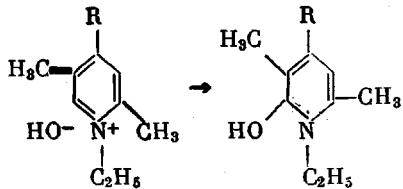
Проведенное измерение pH раствора в ходе взаимодействия ПБ с ЦП-ОН показало, что уже через 2–3 мин. раствор имеет слабокислую реакцию; через 10 мин. значение pH < 5 (рис. 4). В соответствии с предложенными в работе [3] механизмом взаимодействия это явление может быть обусловлено образованием бензойной кислоты.

В ходе работы было также проведено исследование взаимодействия ПБ с рядом производных N-этилпиридинийбромида общей формулы:



* Во всех последующих опытах по взаимодействию и полимеризации использовали водные растворы пиридиниевых оснований, предварительно выдержаные в течение 2 час. при 80°.

Находясь в OH-форме, эти соединения также способны к изомеризации:



Как и ЦПХ, соединения этой группы являются поверхностноактивными веществами, однако их эмульгирующая способность определяется длиной углеводородного радикала R, находящегося в положении 4. В работе были исследованы 4-амил-, 4-гексил-, 4-гептил-, 4-понил-, 4-декил и 4-додецил-производные 2,5-диметил-N-этилпиридинийбромида.

Как можно видеть на рис. 5, все соединения этого ряда, за исключением амилпроизводного, взаимодействуют с ПБ аналогично ЦПОН: взаимодействие протекает с большой скоростью в течение первых 20 мин., а затем постепенно затухает. Как и в случае применения ЦП-OH, наблюдается понижение pH раствора до 4,5—5 (рис. 6). Низкая скорость взаимодействия с амилпроизводным, вероятно, объясняется более сильными лиофильными свойствами соединения, что затрудняет в свою очередь контакт с ПБ, находящейся в углеводородной фазе эмульсии. Косвенным подтверждением этого может служить тот факт, что амилпроизводное не обеспечивало коллоидной устойчивости системы: эмульсия расслаивалась сразу же после прекращения перемешивания.

Таким образом, из приведенных данных можно видеть, что способность пиридиниевых оснований, обладающих эмульгирующими свойствами и способных изомеризоваться в псевдооснования, вступать во взаимодействие с ПБ является общим свойством для данного класса соединений.

Исследование полимеризации в эмульсиях, стабилизованных ЦП-OH. Как показали предварительные опыты, система ЦП-OH + ПБ вызывает полимеризацию MMA, протекающую уже при 10—20°.

С целью выяснения зависимости скорости полимеризации от содержания отдельных компонентов полимеризацию проводили при постоянной концентрации одного из компонентов системы и меняющейся концентрации другого. Содержание ЦП-OH варьировалось от ~0,01 до ~0,08 моль/л водной фазы, а ПБ — от ~0,01 до ~0,12 моль/л водной фазы.

Опыты показали, что скорость полимеризации определяется содержанием каждого из компонентов, увеличиваясь при повышении их содержания (рис. 7 и 8). Таким образом, можно сказать, что оба компонента системы ЦП-OH + ПБ принимают участие в актах инициирования полимеризации. Полученные данные позволили установить порядок реакции по каждому из компонентов. Для ПБ он составил 0,5, а для ЦП-OH — 1.

Ряд опытов, проведенных с различными концентрациями системы ЦП-OH + ПБ, когда компоненты инициирующей системы брали в эк-

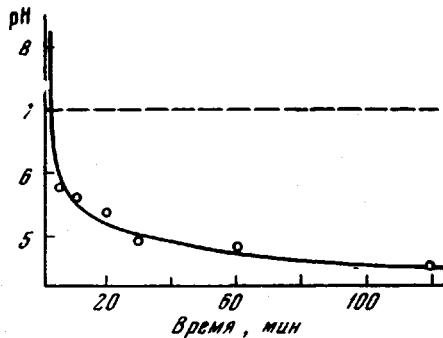


Рис. 6. Изменение pH водного раствора 2,5-диметил-4-понил-(N-этил) пиридiniumового основания при взаимодействии с ПБ; [ПБ] = [пиридиниевое основание] \approx 0,03 моль/л водной фазы

вимолярном соотношении, показал, что скорость полимеризации при концентрациях $[ЦП\text{-ОН}] = [ПБ]$ до 0,04 моль/л пропорциональна $[ЦП\text{-ОН}] \cdot [ПБ]^{1/2}$ (рис. 9).

Отклонения от установленных зависимостей при использовании более высоких концентраций компонентов инициирующей системы, по-видимому, могут быть объяснены с точки зрения установившихся представлений о радикальной полимеризации в эмульсионных системах.

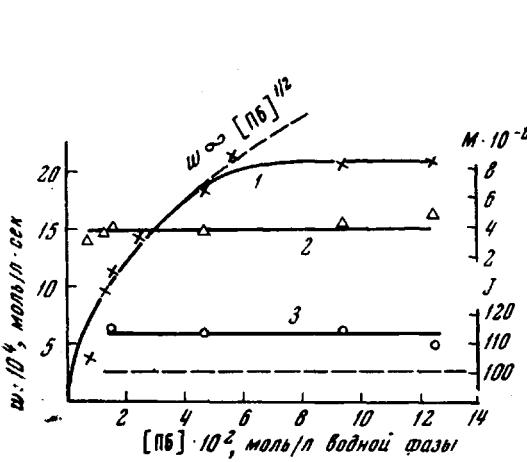


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость скорости полимеризации MMA (1), молекулярного веса (2) и фактора J (3) от концентрации ПБ; $[ЦП\text{-ОН}] = 0,0312$ моль/л водной фазы

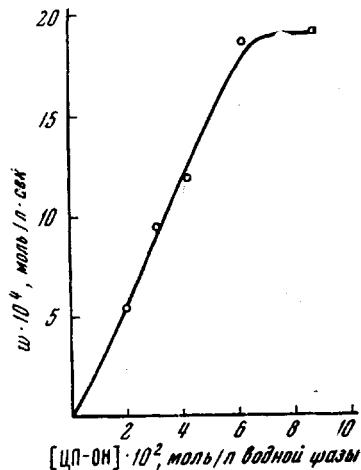


Рис. 8

Рис. 8. Зависимость скорости полимеризации MMA от концентрации ЦП-ОН; $[ПБ] = 0,0310$ моль/л водной фазы

Как показали измерения вязкости растворов полимеров, в присутствии системы ЦП-ОН + ПБ образуется полиметилметакрилат, имеющий молекулярный вес в пределах $2-4 \cdot 10^6$. Для всех образцов полиметилметакрилата величина J , характеризующая соотношение оптических плотностей для ряда полос поглощения, составляла 110–115, что соответствует синдиотактической структуре.

Таким образом, результаты, полученные при исследовании эмульсионной полимеризации MMA в присутствии системы ЦП-ОН + ПБ, позволяют сделать вывод о том, что общие закономерности этого процесса соответствуют закономерностям, установленным для процесса полимеризации в присутствии системы ЦПХ_{щел} + ПБ. Однако для обеспечения эффективного инициирования полимеризации совершенно не обязательно создание щелочной среды, поскольку она служит лишь средством превращения ЦПХ в четвертичное пиридиниевое основание. Кроме того, результаты работы показали, что ЦП-ОН намного активнее взаимодействует с ПБ, образуя более эффективную инициирующую систему, чем ЦПХ_{щел} (рис. 10).

Исследование полимеризации в эмульсиях, стабилизованных смесью ЦП-ОН с ЦПХ. Как уже говорилось, в результате обмена на анионите ионов Cl^- на ионы OH^- всегда остается некоторое количество вещества, не подвергшееся обмену. Таким образом, мы всегда имеем дело не с чистыми пиридиниевыми основаниями (ЦП-ОН), а со смесью пиридиниевого основания с пиридиниевой солью (ЦП-ОН с ЦПХ).

С целью выяснения роли ЦПХ было проведено исследование полимеризации MMA в эмульсиях, стабилизованных смесями ЦП-ОН с ЦПХ.

На рис. 11 приведены результаты опытов по полимеризации MMA в системах с различными соотношениями ЦПХ и ЦП-ОН при постоянном суммарном содержании эмульгатора.

Как можно видеть из полученных данных, присутствие ЦПХ способствует протеканию полимеризации со значительно более высокими скоростями, чем с одним ЦП-ОН. Максимальная скорость полимеризации реализуется со смесью, в которой ЦПХ составляет около 35 мол. % от общего количества смешанного эмульгатора.

Поскольку в присутствии одного ЦПХ полимеризация в выбранных условиях не протекает, можно сказать, что ЦПХ, по-видимому, выполня-

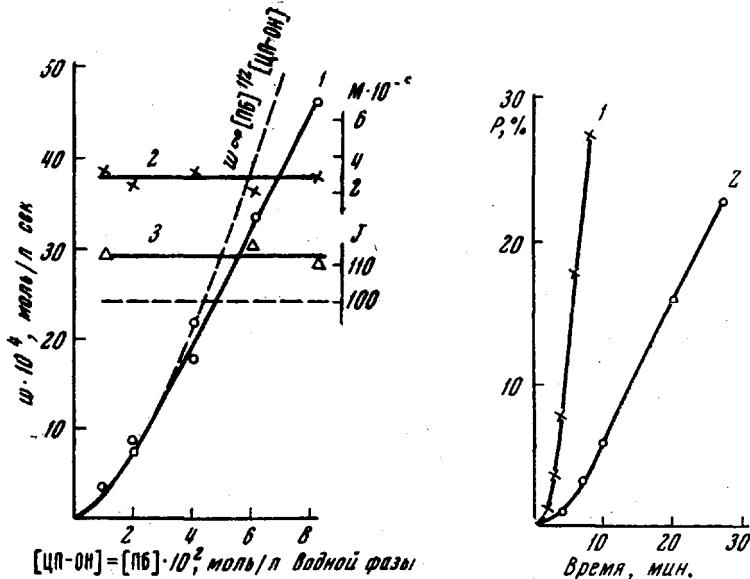


Рис. 9

Рис. 10

Рис. 9. Зависимость скорости полимеризации MMA (1), молекулярного веса (2) и фактора J (3) от концентрации системы ПБ + ЦП-ОН; $[ПБ] = [ЦП-ОН]$

Рис. 10. Полимеризация MMA в присутствии систем ПБ + ЦП-ОН (1) и ПБ + ЦПХ_{щел} (2); $[ПБ] = [ЦП-ОН] = [ЦПХ_{щел}] = 0,06$ мол/л водной фазы

ет функцию обычного эмульгатора. (Исследование взаимодействия ПБ с ЦП-ОН в присутствии ЦПХ также показало, что ЦПХ не вступает в химическое взаимодействие.) Имея более полярную лиофильную группу ($\equiv \overset{+}{N}R\bar{X}$), чем ЦП-ОН ($\equiv \overset{+}{N}RO\bar{H}$), ЦПХ обеспечивает более благоприятные условия для протекания полимеризации; иначе говоря, ЦПХ является более эффективным эмульгатором по сравнению с ЦП-ОН. Наличие максимума можно понять, если принять во внимание, что с увеличением содержания ЦПХ уменьшается содержание ЦП-ОН, являющегося компонентом инициирующей системы ЦП-ОН + ПБ. Таким образом, при переходе от смесей с повышенным содержанием ЦП-ОН к смесям с повышенным содержанием ЦПХ имеют место два противоположных по своему действию явления. С одной стороны, увеличивается эффективность эмульгатора, что способствует увеличению скорости полимеризации, а с другой стороны, понижается концентрация инициирующей системы, что должно приводить к уменьшению скорости полимеризации.

Из всего сказанного следовало ожидать, что при использовании систем, в которых содержание ЦПХ непрерывно возрастает, а количество ЦП-ОН и ПБ остается постоянным, скорость полимеризации должна также возрастать.

Это предположение действительно было подтверждено результатами опытов, приведенных на рис. 12. Как можно видеть, добавление ЦПХ к

системе, содержащей эквимолярные количества ЦП-ОН и ПБ, способствует резкому возрастанию скорости полимеризации ММА. Однако такое воздействие на процесс полимеризации ЦПХ оказывает лишь в пределах концентраций до $\sim 0,1$ моль/л. Дальнейшее увеличение концентрации ЦПХ оказывает более слабое воздействие, вызывая увеличение скорости всего на 5–10%.

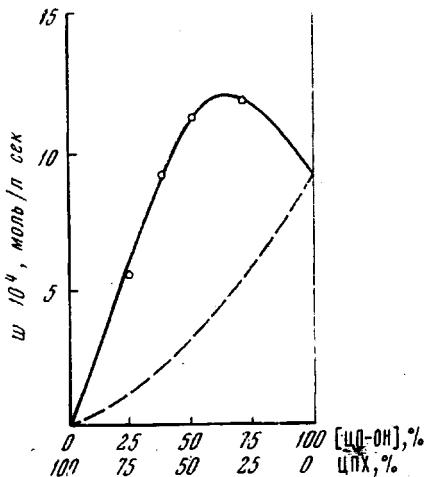


Рис. 11

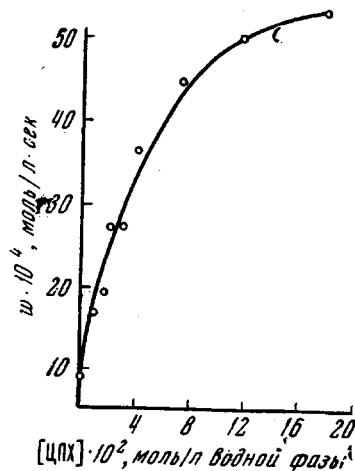


Рис. 12

Рис. 11. Зависимость скорости полимеризации ММА от соотношения компонентов в смеси ЦП-ОН с ЦПХ (пунктирная линия выражает зависимость скорости полимеризации от $[\text{ЦП-ОН}] \cdot [\text{ПБ}]^{1/2}$; $[\text{ЦП-ОН}] + [\text{ЦПХ}] = 0,0310$ моль/л водной фазы; $[\text{ЦП-ОН}] = [\text{ПБ}]$)

Рис. 12. Зависимость скорости полимеризации ММА от концентрации ЦПХ; $[\text{ЦП-ОН}] = [\text{ПБ}] = 0,0310$ моль/л водной фазы

Выводы

- С помощью сильноосновного анионита АВ-17 получен ряд пиридиневых оснований, способных вступать во взаимодействие с перекисью бензоила (ПБ).
- Активность взаимодействия гидрата окиси цетилпиридиния (ЦП-ОН) с ПБ определяется изомеризацией четвертичного пиридиниевого основания в псевдооснование, протекающей во времени.
- ЦП-ОН намного эффективнее взаимодействует с ПБ, чем щелочной раствор цетилпиридинийхлорида ($\text{ЦПХ}_{\text{щел}}$), что, вероятно, связано с повышенным содержанием активного псевдооснования.
- Установлено, что высокие скорости и общий характер взаимодействия с ПБ соблюдаются не только для ЦП-ОН, но и для других пиридиневых оснований, способных изомеризоваться в псевдооснования.
- Общие закономерности процесса эмульсионной полимеризации метилметакрилата в присутствии системы ЦП-ОН + ПБ соответствуют закономерностям, установленным для процесса полимеризации с системой $\text{ЦПХ}_{\text{щел}} + \text{ПБ}$, однако ЦП-ОН образует с ПБ более эффективную инициирующую систему, чем $\text{ЦПХ}_{\text{щел}}$.
- Присутствие цетилпиридинийхлорида способствует протеканию полимеризации со значительно более высокими скоростями, чем в присутствии одного ЦП-ОН, что связано с увеличением эффективности эмульгатора.

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

Поступила в редакцию
8 I 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Трубицына, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 7, 1968, 1965.
2. С. Н. Трубицына, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 7, 1973, 1965.
3. С. Н. Трубицына, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 8, 532, 1966.
4. W. Good, F. Owens, R. P. Fellman, W. H. Snyder, J. E. Moge, J. Polymer Sci., 46, 317, 1960; T. Nakata, T. Otsubu, M. Imoto, Химия и технол. полимеров, 1964, № 10, 1.
5. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, изд-во «Химия», 1964, стр. 177.

EMULSION POLYMERIZATION OF METHYLMETHACRYLATE IN PRESENCE OF SYSTEM BENZOYL PEROXIDE-PYRIDINIUM BASE

A. Ya. Chernihov, M. F. Margaritova, S. S. Medvedev

Summary

Reaction of benzoyl peroxide with some pyridinium bases prepared by exchange of quarternary pyridinium salts on strong anionite AB-47 has been studied. Pyridinium bases irreversibly isomerise into pseudobases, which react with benzoyl peroxide, rising free radicals that can initiate methylmethacrylate polymerization at 10–20°C. General features of emulsion methylmethacrylate polymerization caused by benzoyl peroxide and cetylpyridinium hydroxide also acting as emulsifier have been characterized.