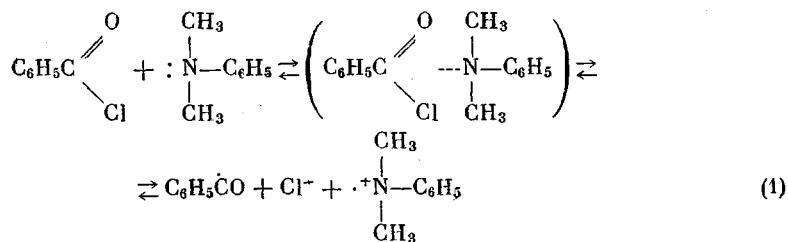


УДК 66.095.26 : 678. (744 + 745 + 746) : 678.01 : 54

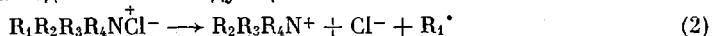
**ПРИМЕНЕНИЕ АМИНИРОВАННОГО ПОЛИФЕНИЛЕНЭТИЛА
В КАЧЕСТВЕ ИНИЦИATORA
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ**

Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, А. Т. Джалилов

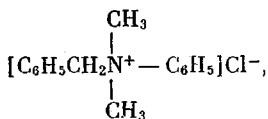
В последнее время в литературе появились сообщения о новых инициирующих системах радикальной полимеризации винильных мономеров, где в качестве инициирующих систем применяют органические кислоты или их производные вместе с аминами [1, 2]. Медведев с сотр. [3, 4] изучал эмульсионную полимеризацию винильных соединений в присутствии инициирующих систем, состоящих из третичных аминов и карбоновых кислот или их производных. Авторы при рассмотрении инициирующей системы, состоящей из третичного амина и хлорангидрида карбоновой кислоты, отмечают, что данная система интересна как новый инициатор полимеризации и в то же время может являться некоторой моделью для рассмотрения первичных процессов в реакции поликонденсации. В случае полимеризации винильных соединений в присутствии бензоилхлорида и диметиламина, авторы предлагают следующую схему образования радикалов, инициирующих полимеризацию:



Бензоильный радикал $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$, по мнению авторов, инициирует полимеризацию винильных соединений. Цурута, Фурукава и др. [2, 5] нашли, что четвертичные аммониевые соли являются инициаторами полимеризации винильных соединений. Авторы пришли к выводу, что инициирование обусловлено свободными радикалами, образующимися при распаде солей по следующей схеме:



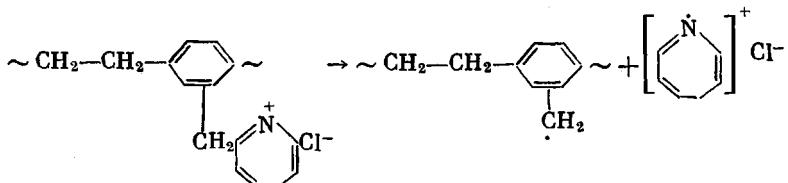
В полимерах, полученных Цурута и Фурукава с сотр., отсутствовал азот, что подтверждает их предположение об инициировании полимеризации винильных соединений радикалом R_1^\cdot . Если в качестве инициатора применяется диметилфенилбензиламмонийхлорид



то R_1^\cdot в уравнении (2) представляет собой CH_3^\cdot , $\text{C}_6\text{H}_5^\cdot$ или $\text{C}_6\text{H}_5^\cdot\text{CH}_2^\cdot$. Авторы отмечают, что при инициировании полимеризации метилакрилата смесью частично хлорметилированного полистирола с диметиламилином в бензole образования привитого сополимера не наблюдается. Этот факт привел авторов к выводу, что бензоильный радикал в случае диметилфенилбензиламмонийхлорида и других инициаторов не инициирует полимеризацию. Однако, если следовать этому утверждению авторов, то трудно объяснить факт инициирования радикальной полимеризации бензилпиридинийхлоридом, который приводится в их работе в качестве инициатора. В случае бензилпиридинийхлорида R_1^\cdot в уравнении (2) может быть только лишь бензоильным радикалом. По-видимому, отсутствие образования привитого сополимера связано с тем,

что в качестве инициатора была применена не соль, а смесь хлорметилированного полистирола с диметиланилином и при разложении этой смеси в основном образовывались метильные и фенильные радикалы, которые и инициировали полимеризацию метилакрилата.

Нами было установлено, что продукт аминирования хлорметилированного полифениленэтила, далее называемый аминированным полифениленэтилом, в водной среде инициирует полимеризацию винильных соединений. В случае применения в качестве инициатора полифениленэтила, аминированного пиридином, механизм инициирования согласно схемам (1) и (2) может быть представлен следующим образом:



Образавшийся макрорадикал инициирует полимеризацию винильных соединений, приводящую к образованию привитых сополимеров. Поскольку молекулярный вес инициирующего полимера значительно меньше молекулярного веса образующегося привитого сополимера, то ниже продукты полимеризации для краткости мы называем по названию прививаемого полимера. Таким образом, продукт прививки полиакриламида к полифениленэтилу ниже называется полиакриламидом.

Таблица 1

Полимеризация винильных мономеров в присутствии полифениленэтила, аминированного пиридином

Винильный номер	Мол. вес исходного полифениленэтила	Концентрация аминированного полифениленэтила, вес. %	Способ полимеризации	Продолжительность полимеризации, часы	Температура полимеризации, °С	Выход, %	$\eta_{\text{пр}}, \text{dl/g}$	Характеристика продукта
Стирол	45 000	5	Эмульсионный	2	80	57	5,3	Частично растворимый
Метилметакрилат	45 000	5	То же	2	80	59	5,53	Растворимый
Акрилонитрил	3 000	10	» »	2	50	60	0,52	Частично структурированный
Акриловая кислота	45 000	10	В растворе	2	60	97	1,82	То же
Метакриловая кислота	45 000	10	То же	3	70	93	0,54	Растворимый
Акриламид	3 000	5	» »	3	60	76	2,4	То же

Свободно-радикальный механизм полимеризации при применении в качестве инициатора аминированного полифениленэтила доказывается следующими тремя факторами:

1) полимеризация ингибируется обычными ингибиторами радикальной полимеризации — гидрохиноном, полухлористой медью, медным порошком, а также кислородом воздуха;

2) инициатор инициирует полимеризацию акриловой кислоты, которая не полимеризуется в присутствии катализаторов ионной полимеризации [6];

3) при сополимеризации равномолярной смеси метилметакрилата и стирола в присутствии аминированного полифениленэтила образуется сопо-

лимер, содержащий ~ 50 мол. % полистирола. В присутствии полифениленэтила, аминированного пиридином, как инициатора, нами была проведена полимеризация следующих винильных мономеров: стирола, метилметакрилата, акрилонитрила, акриловой и метакриловой кислот, акриламида. В табл. 1 приведены условия полимеризации винильных мономеров в присутствии полифениленэтила, аминированного пиридином, а также свойства полученных полимеров.

Следует отметить, что при полимеризации стирола в присутствии полифениленэтила, аминированного пиридином, процесс сопровождался структурированием продукта реакции, в то время как при полимеризации метилметакрилата были получены растворимые полимеры. Это обстоятельство связано с тем, что обрыв цепи растущих полистирольных цепей происходит путем рекомбинации полимерных радикалов, вследствие чего аминированный полимер, дающий начало росту нескольких цепей и входящих в состав продукта полимеризации, может играть роль структурообразователя. В случае метилметакрилата обрыв цепи происходит путем диспропорционирования полимерных радикалов, вследствие чего получаются разветвленные полимеры (привитые сополимеры).

Для выяснения влияния различных факторов на процесс полимеризации винильных мономеров в присутствии полимеров, содержащих четвертичные аммониевые группы, нами было проведено изучение влияния температуры реакции, количества инициатора, природы инициатора и других факторов на процесс полимеризации акриламида в присутствии аминированного полифениленэтила и продукта аминирования хлорметилированного полистирола.

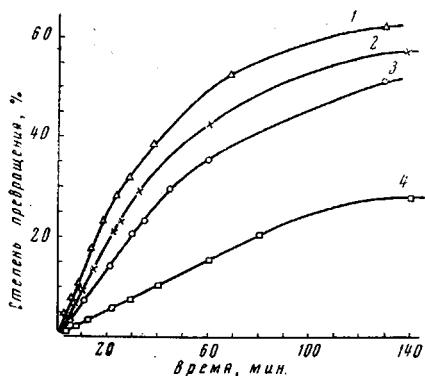


Рис. 1. Зависимость степени превращения акриламида в полимер от времени:
1 — 80, 2 — 70, 3 — 60, 4 — 40°

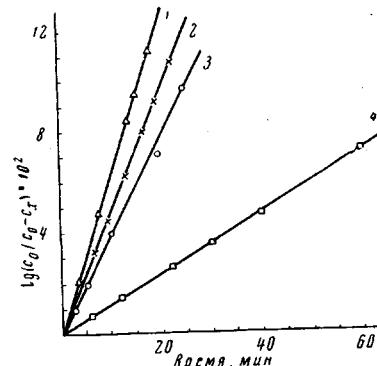


Рис. 2. Зависимость $\lg \frac{c_0}{c_0 - c_x} \cdot 10^2$ от времени при полимеризации акриламида (обозначения те же, что и на рис. 1)

На рис. 1 представлена зависимость степени превращения акриламида в полимер от продолжительности реакции при различных температурах в присутствии аминированного пиридином полифениленэтила с молекулярным весом 3000; инициатора было взято 5,6 % от веса акриламида. На основании этих результатов был определен характер зависимости $\lg \frac{100}{100 - x}$ от

времени, причем для расчета брали только те значения на кривых рис. 1, которые соответствовали степени превращения не более 30 %. Линейный характер зависимостей, представленных на рис. 2, свидетельствует о том, что реакция полимеризации протекает по первому порядку.

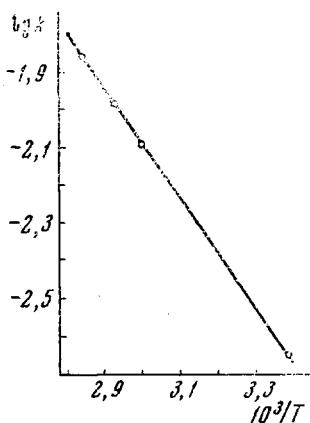


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $\lg k$ от $1/T$ при полимеризации акриламида

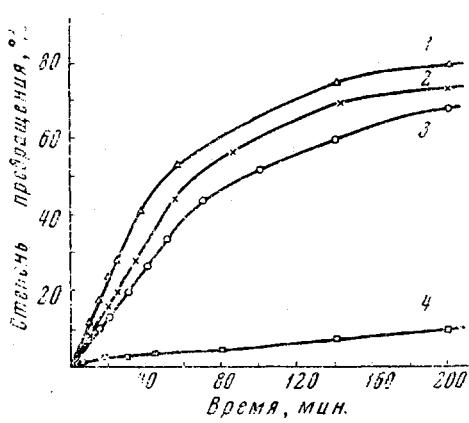


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость степени превращения акриламида в полимер от времени:

1 — 80, 2 — 75, 3 — 70, 4 — 60°

Из графической зависимости $\lg k$ от $1/T$, представленной на рис. 3, была определена энергия активации реакции полимеризации акриламида в присутствии полифениленэтила, аминированного пиридином, которая оказалась равной ~ 7 ккал/моль.

Низкой энергией активации, по-видимому, и объясняется тот факт, что полимеризация акриламида в присутствии полифениленэтила, аминированного пиридином, протекает и при комнатной температуре. Для получения сравнительных

данных нами был изучен процесс полимеризации акриламида

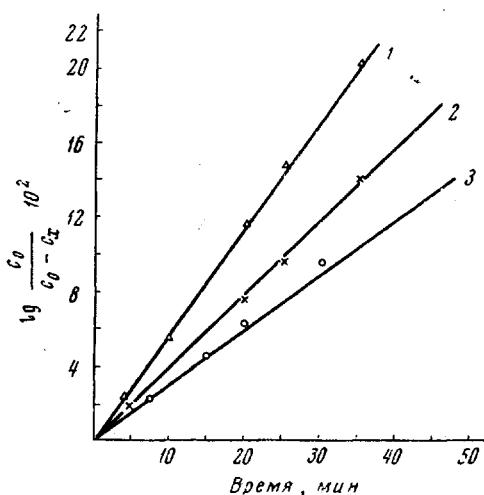


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость $\lg \frac{c_0}{c_0 - c_x}$ от времени при полимеризации акриламидов (обозначения те же, что и на рис. 4)

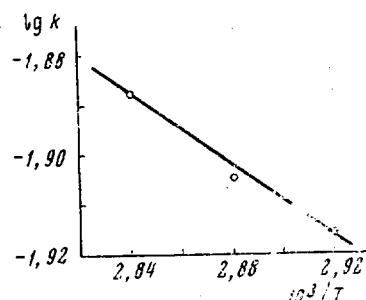


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость $\lg k$ от $1/T$ при полимеризации акриламида

в присутствии полифениленэтила, аминированного триметиламином, при различных температурах. На рис. 4 представлена зависимость степени превращения акриламида в полимер от продолжительности реакции при различных температурах. В качестве инициатора применяли аминированный триметиламином полифениленэтил с молекулярным весом 3000, в количестве 5,6% от веса акриламида. Как видно из рис. 4, полимеризация акриламида при 60° протекает с незначительной скоростью, а при 70° скорость

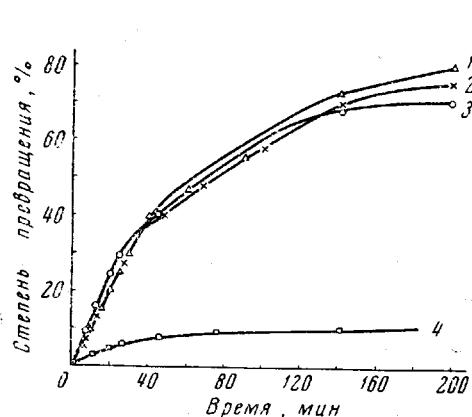


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость степени превращения акриламида в полимер при 70° от времени при различном количестве инициатора

1 — 3, 2 — 7, 3 — 2, 4 — 1% от веса акриламида

Рис. 8. Зависимость коэффициента полимеризации поликариламида от концентрации инициатора (c)

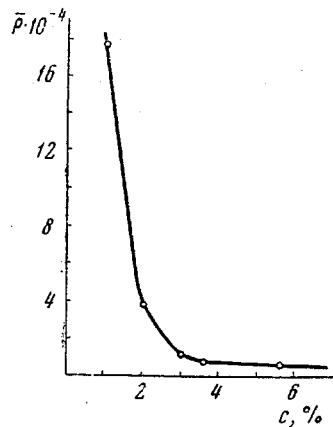


Рис. 8

полимеризации резко возрастает, равномерно увеличиваясь при дальнейшем повышении температуры. Небольшая скорость полимеризации при 60° , по-видимому, связана с невысокой скоростью разложения аминированного триметиламина полифениленэтила при этой температуре. На основании результатов, представленных на рис. 4, был определен характер зависимости $\lg \frac{100}{100 - x}$ от времени. Линейный характер этой зависимости, представленной на рис. 5, говорит о том, что реакция протекает по первому порядку. Из графической зависимости $\lg k$ от $1/T$, представленной на рис. 6, была определена энергия активации реакции полимеризации акриламида в присутствии аминированного триметиламина полифениленэтила, которая оказалась равной $\sim 13,6 \text{ ккал/моль}$.

Таблица 2

Зависимость коэффициента полимеризации акриламида
от температуры реакции

Температура реакции, $^{\circ}\text{C}$	Характеристическая вязкость $[\eta]$, дл/г	Мол. вес, $M \cdot 10^{-3}$	Коэффициент полимеризации
40	2,90	795	11 200
50	2,32	562	7900
60	2,10	490	6900
70	0,49	52,5	740

Как известно, повышение температуры при радикальной полимеризации увеличивает скорость процесса; одновременно понижается молекулярный вес образующегося полимера. Действительно, с повышением температуры при полимеризации акриламида в присутствии аминированного пиридина полифениленэтила молекулярный вес получаемого поликариламида понижается (табл. 2).

На рис. 7 представлена зависимость степени превращения акриламида в полимер от продолжительности реакции в присутствии различных коли-

чество инициатора — аминированного пиридином полифениленэтила с молекулярным весом 3000.

Как видно из рис. 7, при применении инициатора в количестве 1% от веса акриламида полимеризация протекает с незначительной скоростью.

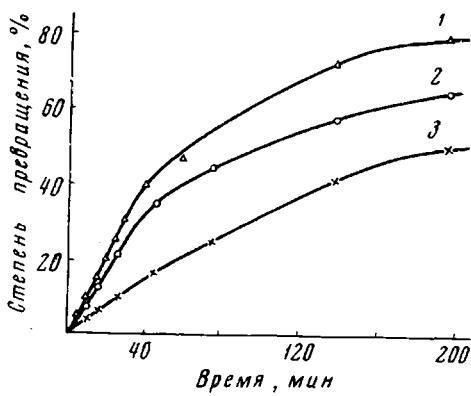


Рис. 9. Зависимость степени превращения акриламида в полимер от времени в присутствии различных инициаторов:

1 — полифениленэтил, аминированный пиридином, 2 — полифениленэтил, аминированный trimetilaminom, 3 — полистирол, аминированный trimetilaminom (70°, количество инициатора — 3% от веса акриламида)

При увеличении количества аминированного полифениленэтила до 2% от веса акриламида, скорость полимеризации резко возрастает, не изменяясь существенно при дальнейшем повышении концентрации инициатора. Известно, что при радикальной полимеризации коэффициент полимеризации полимера уменьшается при повышении концентрации инициатора. На рис. 8 представлена зависимость коэффициента полимеризации поликариламида от концентрации аминированного полифениленэтила, из которой видно, что коэффициент полимеризации уменьшается с повышением концентрации инициатора.

Следует иметь в виду, что процесс полимеризации акриламида или других винильных мономеров в присутствии аминированного полифениленэтила в качестве инициатора приводит к образованию привитых сополимеров с различным числом боковых ветвей, так как аминированный полифениленэтил представляет собой макроинициатор, могущий дать начало росту нескольких цепей. Это обстоятельство сильнее всего оказывается на коэффициенте полимеризации образующегося полимера, вследствие чего зависимость коэффициента полимеризации от различных факторов не подчиняется обычным закономерностям радикальной полимеризации.

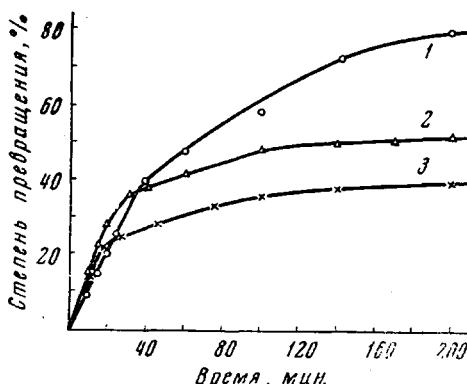


Рис. 10. Зависимость степени превращения акриламида в полимер от времени в присутствии аминированного пиридином полифениленэтила с молекулярным весом:

1 — 3000, 2 — 20 000, 3 — 45 000 (70°, количество инициатора — 3% от веса акриламида)

лом, также полифениленэтил и полистирол, аминированные trimetilaminом. В табл. 3 приведены основные свойства использованных нами инициаторов.

На рис. 9 представлена зависимость степени превращения акриламида в полимер от продолжительности реакции в присутствии различных аминированных полимеров. Из этого рисунка следует, что полимеризация акриламида протекает с наибольшей скоростью при применении в качестве инициатора полифениленэтила, аминированного пиридином. Это, по-види-

мому, объясняется тем, что аминированный полифениленэтил является макроинициатором, способным генерировать множество цепей полимеризации, что приводит к значительному ускорению процесса полимеризации.

мому, связано с относительно большей скоростью разложения аминированного пиридином полифениленэтила по сравнению с аминированными trimetilaminom, полифениленэтилом и полистиролом. В табл. 4 приведены значения молекулярных весов и коэффициентов полимеризации образующегося полиакриламида при применении различных инициаторов.

Как следует из этой таблицы, при одних и тех же условиях коэффициент полимеризации образующегося полимера при применении аминиро-

Таблица 3

Основные свойства продуктов аминирования хлорметилированных полимеров

Исходный полимер	Мол. вес исходного полимера	Аминирующий агент	Содержание Cl в аминированном полимере, %	Емкость, м ² -экв/г
Полифениленэтил	3000	Пиридин	9,82	2,77
То же	20 000	То же	11,5	3,25
»	45 000	»	7,55	2,1
»	3000	Trimetilamin	10,7	3,0
Полистирол	50 000	То же	15,8	4,5

Таблица 4

Зависимость коэффициента полимеризации полиакриламида от природы инициатора

Инициатор	Мол. вес исходного полимера	Полиакриламид		
		[η], дЛ/г	мол. вес	коэффициент полимеризации
Полифениленэтил, аминированный пиридином	3000	0,65	81 300	1140
Полифениленэтил, аминированный trimetilaminom	3000	2,02	449 000	6330
Полистирол, аминированный trimetilaminom	50 000	2,60	667 000	9550

Таблица 5

Зависимость коэффициента полимеризации полиакриламида от молекулярного веса инициатора

Мол. вес исходного полимера	Полиакриламид		
	[η], дЛ/г	мол. вес	коэффициент полимеризации
3000	0,65	81 300	1140
20 000	1,79	389 000	5480
45 000	3,40	1 000 000	14 100

ванного trimetilaminom полифениленэтила выше, чем при применении полифениленэтила, аминированного пиридином. Это обстоятельство, по-видимому, связано с невысокой скоростью разложения полифениленэтила, аминированного trimetilaminom, по сравнению с полифениленэтилом, аминированным пиридином.

Нами была исследована зависимость степени превращения акриламида в полимер от продолжительности реакции в присутствии аминированного пиридином полифениленэтила различного молекулярного веса. Из рис. 10

видно, что наибольший выход полимера, при прочих равных условиях, достигается при применении аминированного пиридином полифениленэтила с меньшим молекулярным весом. Это связано, по-видимому, с относительно большей подвижностью макрорадикалов, образующихся при разложении аминированного полифениленэтила с меньшим молекулярным весом. В табл. 5 приведены значения коэффициента полимеризации полиакриламида, синтезированного при применении аминированного пиридином полифениленэтила различного молекулярного веса (свойства инициаторов см. в табл. 3). Из этой таблицы следует, что при применении аминированного полифениленэтила с большим молекулярным весом образуется полиакриламид с большим коэффициентом полимеризации. Это объясняется тем, что к одной макромолекуле полифениленэтила прививается тем больше полиакриламидных боковых ветвей, чем больше молекулярный вес исходного полифениленэтила и чем больше инициирующих групп в одной макромолекуле полифениленэтила.

Экспериментальная часть

Полимеризацию акриламида в присутствии аминированных полимеров проводили в четырехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и трубкой для ввода газа. В колбу в быстром токе CO₂ вводили 5%-ный водный раствор акриламида. После термостатирования в реакционную смесь вводили водный раствор аминированного полимера. Образцы отбирали периодически пипеткой. Полимеризацию в отобранных образцах останавливали введением их в 3%-ный водный раствор гидрохинона. Концентрацию акриламида в первоначальном растворе и в отобранных образцах определяли бромид-броматным методом [7]. Для определения молекулярного веса полимера образцы отбирали после достижения степени превращения полимера более 50%. Полимер из этих образцов осаждали ацетоном, промывали метанолом и сушили в вакууме при 30°. Характеристическую вязкость полимеров определяли в растворе 1 н. KCl при 25°. Молекулярный вес полимеров рассчитывали по формуле [8]:

$$[\eta] = 3,73 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.66}$$

Аминированные полимеры синтезировали по методикам, описанным в работах [9, 10].

Выходы

- Установлено, что продукты аминирования хлорметилированного полифениленэтила в водной среде инициируют полимеризацию винильных мономеров.
- В присутствии продуктов аминирования хлорметилированного полифениленэтила в качестве инициаторов осуществлена полимеризация стиrola, метилметакрилата, акрилонитрила, акриловой и метакриловой кислот, акриламида.
- Изучено влияние различных факторов на процесс полимеризации акриламида в присутствии продуктов аминирования хлорметилированного полифениленэтила.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
26 XI 1968

ЛИТЕРАТУРА

- I. Lal, R. Green, S. Ellis, J. Polymer Sci., 24, 75, 1957.
- T. Fueno, T. Tsuruta, J. Furukawa, J. Polymer Sci., 15, 594, 1955.
- С. Д. Евстратова, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 5, 1574, 1963.
- С. Д. Евстратова, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 7, 717, 1965.
- T. Fueno, H. Okamoto, T. Tsuruta, J. Furukawa, J. Polymer Sci., 36, 407, 1959.
- И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская, Химия синтетических полимеров, изд-во «Химия», 1964, стр. 364.

7. G. Mino, S. Kaiserman, B. Rasmussen, J. Polymer Sci., **38**, 393, 1959.
8. T. I. Suen, L. Ien, I. V. Lochwood, J. Polymer Sci., **31**, 481, 1958.
9. Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, Н. И. Скрипченко, А. Т. Джалилов, Пласт. массы, 1968, № 3, 27.
10. А. С. Тевлина, Н. И. Скрипченко, Г. С. Колесников, Пласт. массы, 1966, № 3, 66.
-

AMINATED POLYPHENYLENEETHYL AS INITIATOR OF VINYL POLYMERIZATION

H. S. Kolesnikov, A. S. Tevlina, A. T. Dzhaltsov

Summary

Products of amination of chloromethylated polyphenyleneethyl initiate vinyl polymerization in aqueous medium. Polymerization of styrene, methylmethacrylate, acrylonitrile, acrylic and methacrylic acids, acryloamide have been initiated. Effects of different factors (initiator concentration, reaction temperature etc.) on acryloamide polymerization in presence of the amination products have been investigated. The activation energies of acryloamide polymerization in presence of the products of amination with pyridine and trimethylamine have been determined.