

УДК 541.64:547.582.3:547416 + 551/554

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ РАЗЛИЧНЫХ МОНОМЕРОВ,
ИНИЦИИРОВАННАЯ СИСТЕМАМИ ПЕРЕКИСЬ БЕНЗОИЛА — АМИН**

М. Ф. Маргаритова, К. А. Русакова, В. А. Снимщикова

В настоящее время имеется значительное количество работ, посвященных полимеризации винильных соединений под влиянием инициирующих систем перекись — амин. Кинетические исследования полимеризации в присутствии бинарных инициаторов имели своей основной целью нахождение путей повышения выхода полимера. Однако при инициировании такого типа вследствие образования полярного комплекса, участвующего в реакциях первичного радикалообразования, следует ожидать выявления ряда специфических отличий при протекании процесса в массе и в эмульсиях. С этой целью нами было проведено сравнительное исследование полимеризации различных мономеров, инициированной системами перекись бензоила — амин как в массе, так и в эмульсиях.

Экспериментальная часть

Перекись бензоила (ПБ), диметиланилин (ДМА), триэтиламин (ТЭА), анилин (АН), метилметакрилат (ММА), стирол (Ст), нитрил акриловой кислоты (НАК) очищали по известным методикам [1—3]. В опытах со Ст применяли эмульгатор меродолят (МК), а при полимеризации MMA — цетилипиридинийхлорид (ЦПХ), который очищали перекристаллизацией из ацетона и сушили в вакууме.

Изучение кинетики полимеризации проводили дилатометрическим методом в бескислородных условиях при постоянной температуре. Во всех случаях предварительно достигалась воспроизводимость результатов. При проведении эмульсионной полимеризации соотношение мономер : водная фаза было 1 : 2.

Определяли порядок реакции по компонентам инициирующей системы, величину энергии активации процесса и в некоторых случаях размеры латексных частиц. Молекулярные веса полученных полимеров определяли вискозиметрически в бензole при 25°. Для вычисления молекулярного веса полиметилметакрилата (ПММА) использовали уравнение: $[\eta] = 4,68 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0.77}$ [4].

Результаты и их обсуждение

Полимеризация, инициированная системой ПБ — ДМА. Рассмотрение результатов, полученных при исследовании полимеризации винильных мономеров в массе и в водных нейтральных эмульсиях, показало, что скорость реакции увеличивается с возрастанием полярности мономера в ряду НАК > MMA > Ст (рис. 1). Следует упомянуть, что в щелочных средах (pH 10,3) по сравнению с нейтральными эмульсиями скорость полимеризации резко понижается, а НАК совсем не полимеризуется.

Полимеризация Ст в массе в присутствии системы ПБ — ДМА изучена ранее [2]. Было выяснено, что она протекает с малой скоростью, начальная скорость полимеризации зависит от каждого из компонентов инициирующей системы в степени 0,5.

В данной работе изучали полимеризацию стирола только в эмульсии. Оказалось, что скорость реакции сильно возрастает по сравнению с полимеризацией в массе. С увеличением концентрации компонентов инициирующей системы при их эквимолярном соотношении скорость реакции

растет прямо пропорционально концентрации инициирующей системы. С увеличением концентрации перекиси также наблюдается возрастание скорости; порядок реакции по перекиси равен 0,5.

Однако при постоянной концентрации ПБ увеличение концентрации ДМА в пределах 0,018—0,149 моль/л органической фазы приводит к уменьшению скорости реакции, как это было найдено в [5]. При этом наблюдалось резкое падение молекулярных весов полистирола (табл. 1).

Величина энергии активации полимеризации стирола в эмульсии в присутствии системы ПБ — ДМА (10, 20, 30°) равна 14, 25 ккал/моль.

Полимеризация MMA в массе с системой ПБ — ДМА изучена в [2]. Обработка его результатов позволила определить порядок реакции по ДМА (0,5) и общий порядок реакции, который оказался равным единице. С учетом того, что взаимодействие между перекисью и амином протекает бимолекулярно, порядок реакции по перекиси тоже будет равен 0,5. Аналогичная зависимость наблюдалась при полимеризации MMA в растворе бензола [6] и в массе [7].

Полимеризация MMA в эмульсиях в присутствии системы ПБ — ДМА изучена более подробно, так как такие исследования ранее не проводились.

При определении выхода полимера от реакции по эмульгатору оказался равным единице. Пропорциональная зависимость скорости реакции от концентрации эмульгатора наблюдалась для MMA при полимеризации с ПБ при 50° [8], а также для стирола [9].

Рис. 2, а содержит результаты, которые показывают, что с увеличением концентрации ЦПХ порядок реакции растет, и порядок реакции по перекиси равен 0,5. При больших концентрациях ПБ скорость реакции становится независимой от ее концентрации. Молекулярный вес полиметилметакрилата обратно пропорционален корню квадратному из концентрации ПБ (рис. 3).

Результаты полимеризации MMA в эмульсиях в присутствии системы ПБ — ДМА при изменяющейся концентрации ДМА приведены на рис. 4, а. Видно, что с увеличением концентрации ДМА до определенной величины скорость реакции возрастает, а при больших концентрациях амина, так же, как в опытах с изменяющейся концентрацией ПБ, она становится постоянной. Наблюдаются резкое падение молекулярных весов с ростом концентрации ДМА, и не выполняется обычная для радикальной полимеризации зависимость молекулярного веса от корня квадратного из концентрации инициатора. Значение n по DMA оказалось равным 0,56.

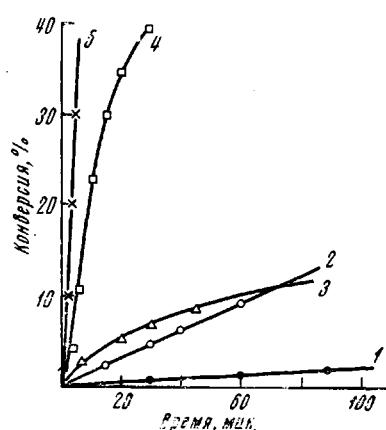


Рис. 1. Полимеризация виниловых мономеров в присутствии системы ПБ — ДМА. [ПБ] = [ДМА] = 0,0745 моль/л органической фазы:

1, 3 — Ст; 2, 4 — MMA; 5 — АИК;
1, 2 — в массе, 3—5 — в эмульсии.
Температура 25° (1, 3) и 20° (2, 4, 5)

Таблица 1
Молекулярные веса полистирола, полученного в эмульсии в присутствии систем ПБ — ДМА в ПБ — АИ

Концентрация компонентов системы, моль/л органической фазы	Мол. вес · 10 ⁻⁴	
	ПБ	ДМА
0,0745	0,037	12,90
0,0745	0,0745	9,10
0,0745	0,15	5,75
	ПБ	АИ
0,037	0,01	22,0
0,074	0,01	11,2
0,0148	0,01	3,77
0,037	0,037	13,66

Результаты полимеризации MMA при эквимолекулярных соотношениях компонентов инициирующей системы приведены на рис. 5, а. Можно видеть, что имеется пропорциональная зависимость скорости реакции от концентрации инициирующей системы в пределах от 0 до 0,05 моль / л,

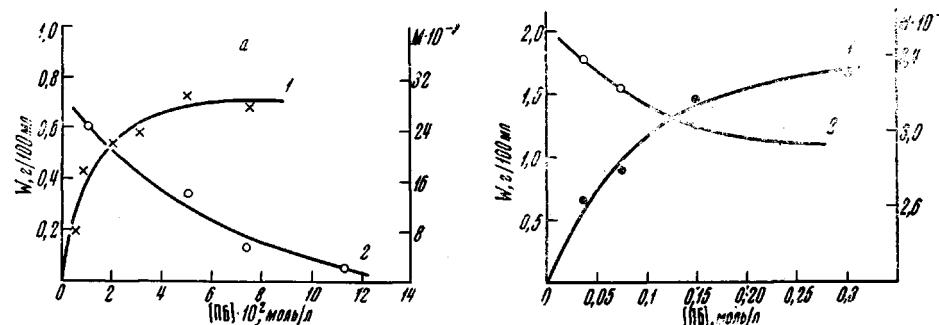


Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации (1) и молекулярного веса ПММА (2) от концентрации ПБ при постоянной концентрации амина:
а — [ДМА] = 0,074 моль/л органической фазы; [ЦПХ] = 1%, температура 20°; б — [ТЭА] = 0,15 моль/л органической фазы; [ЦПХ] = 2%, температура 25°

т. е. общий порядок реакции равен единице. При больших концентрациях инициирующей системы наблюдается, как и в предыдущих случаях, постепенное снижение порядка реакции. Это, как известно из теории радикальной полимеризации, связано с тем, что при больших концентрациях инициатора наряду с обрывом цепей при встрече полимерных радикалов происходит их обрыв вследствие рекомбинации с первичными радикалами [9].

Были определены величины энергии активации полимеризации MMA в массе (10, 20 и 30°) и в эмульсии (10, 15, 20 и 25°) с системой ПБ — DMA. Они оказались равными соответственно 11,5 и 12,2 ккал/моль. Интересным является то, что они равны независимо от того, протекает ли реакция в массе или в эмульсии.

Полимеризация MMA в присутствии системы ПБ — ТЭА. Ввиду того, что полимеризация MMA с этой системой в массе была изучена ранее [3], в данной работе подробно изучалась только полимеризация в эмульсиях.

При сравнении результатов полимеризации Ст и MMA в массе под влиянием ПБ — ТЭА и ПБ — DMA выяснилось, что скорость реакции увеличивается с повышением полярности мономера. Система ПБ — ТЭА является менее эффективной, чем ПБ — DMA.

Подробное исследование кинетики полимеризации с участием ПБ — ТЭА проводили с MMA. Данные опытов по полимеризации MMA в различных условиях приведены на рис. 2, б, 4, б и 5, б. Как и для случая, когда инициирующей системой являлась ПБ — DMA, выполняется

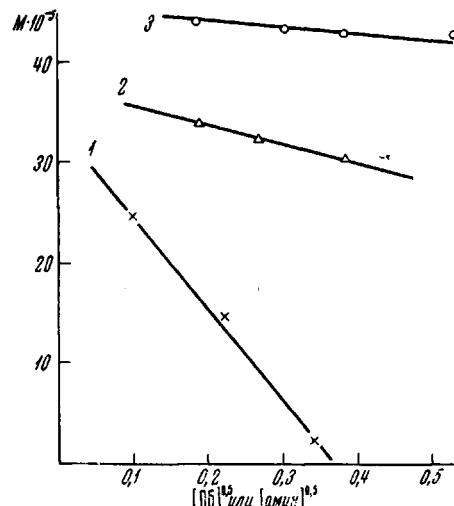


Рис. 3. Зависимость молекулярного веса ПММА от концентрации ПБ или амина в степени 0,5:

1 — от $[PBA]^{0.5}$, система ПБ — DMA; 2 — от $[PBA]^{0.5}$, система ПБ — ТЭА; 3 — от $[TAA]^{0.5}$, система ПБ — ТЭА

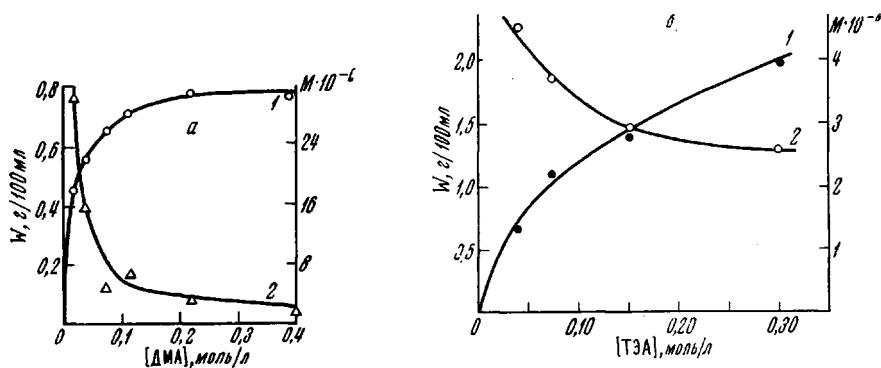


Рис. 4. Зависимость начальной скорости полимеризации (1) и молекулярного веса ПММА (2) от концентрации амина при постоянной концентрации ПБ:
 а — система ПБ — ДМА; [ПБ] = 0,074 моль/л органической фазы, [ЦПХ] = 1%, температура 20°;
 б — система ПБ — ТЭА; [ПБ] = 0,15 моль/л органической фазы, [ЦПХ] = 2%, температура 25°

та же зависимость скорости полимеризации от концентрации компонентов инициирующей системы и эмульгатора: порядок по ПБ равен 0,5, по ТЭА — 0,5, по эмульгатору — 1.

Скорость полимеризации в эмульсиях значительно выше при одном и том же значении энергии активации, равном $12,4 \pm 0,2$ ккал/моль, как это наблюдалось и для системы ПБ — ДМА. Молекулярные веса полимеров зависят от концентрации ПБ и ТЭА в степени 0,5 (рис. 3).

Следует особо остановиться на изменении молекулярных весов полимеров в зависимости от концентрации исследованных аминов. Молекулярные веса полимеров, полученных с эквимолярными концентрациями компонентов системы ПБ — ТЭА, на порядок выше, чем полимеров, синтезированных в присутствии ПБ — ДМА (рис. 5, а, б). Было предположено, что амины могут участвовать в актах передачи цепи. На основании величин молекулярных весов полимеров с помощью уравнения Майо были графически найдены константы передачи цепи: для стирола (система ПБ — ДМА) — $7,8 \cdot 10^{-2}$, для ММА: для системой ПБ — ДМА — $1,17 \cdot 10^{-2}$, с системой ПБ — ТЭА — $0,54 \cdot 10^{-3}$. Сравнение этих величин позволяет утверждать, что ДМА является более сильным передатчиком цепи. Это подтверждают результаты изучения молекулярно-весового распределения образцов полимеров. В случае системы ПБ — ДМА был использован метод дробного осаждения. Оказалось, что полимеры полидисперсны, имеются набор фракций с молекулярными весами от нескольких десятков

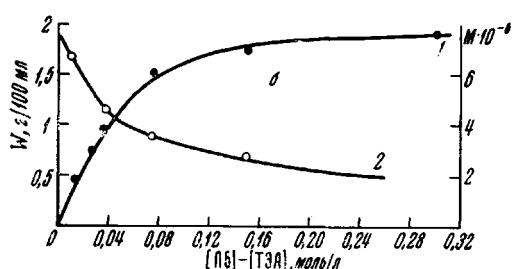


Рис. 5. Зависимость начальной скорости полимеризации (1) и молекулярного веса ПММА (2) от эквимолярных концентраций инициирующей системы:
 а — система ПБ — ДМА, [ЦПХ] = 1%, температура 15°; б — ПБ — ТЭА, [ЦПХ] = 2%, температура 25°

подтверждают результаты изучения молекулярно-весового распределения образцов полимеров. В случае системы ПБ — ДМА был использован метод дробного осаждения. Оказалось, что полимеры полидисперсны, имеются набор фракций с молекулярными весами от нескольких десятков

тысяч до 1 млн. Полимер, полученный с системой ПБ — ТЭА, имеет сравнительно узкое молекулярно-весовое распределение (рис. 6). По-видимому, это объясняется тем, что ТЭА в применяемых концентрациях в отличие от ДМА находится не в объеме мономера, а в поверхностных слоях эмульгатора, что делает затруднительным реакции передачи цепи через амин.

С целью выявления каких-либо топохимических особенностей, характерных для полимеризации в эмульсиях в присутствии систем ПБ — амин, были измерены размеры латексных частиц ПММА, полученного при разной глубине полимеризации и при различных концентрациях эмульгатора. Результаты опытов, приведенные в табл. 2 и 3, позволяют утверждать, что наблюдаются такие же закономерности, как и при обычном перекисном инициировании [9, 10]: с увеличением глубины полимеризации размеры латексных частиц растут, с увеличением концентрации эмульгатора диаметр их уменьшается.

Полимеризация ММА с системой ПБ — АН. В литературе имеются указания на то, что первичные и вторичные ароматические амины ингибитируют полимеризацию [11, 12]. В работе [13] и нами найдено, что распад ПБ в присутствии АН протекает с достаточно высокой скоростью уже при 20—25° в растворе в бензоле и в бензолсодержащих эмульсиях.

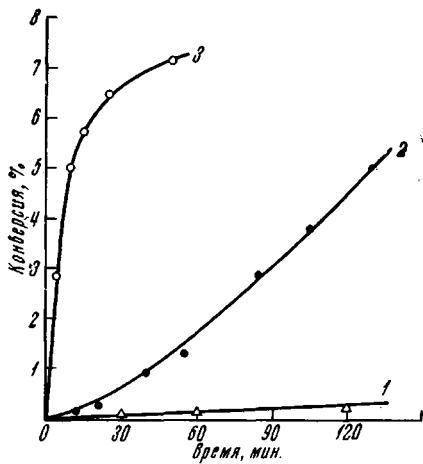


Рис. 7

Рис. 7. Полимеризация Ст и MMA в присутствии системы ПБ — АН при 25°. [ЦПХ] = 2%; [ПБ] = 0,074 моль/л органической фазы, [АН] = 0,01 моль/л: 1 — Ст в массе; 2 — MMA в массе; 3 — MMA в эмульсии

Рис. 8. Зависимость скорости полимеризации (1) и молекулярного веса ПММА (2) от концентрации инициирующей системы ПБ — АН. [ЦПХ] = 2%; температура 25°

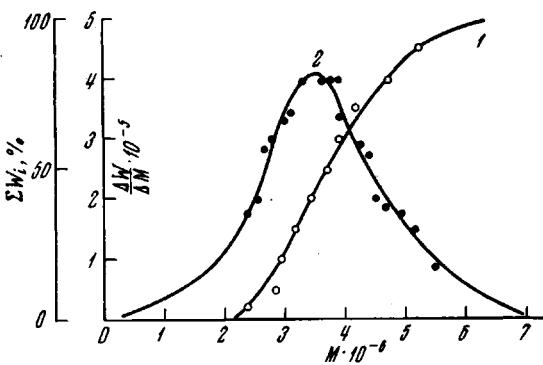


Рис. 6. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые молекулярно-весового распределения ПММА, полученного в присутствии системы ПБ — ТЭА в эмульсии. Температура 20°, [ПБ] — [ТЭА] = 0,0745 моль/л органической фазы. Метод седиментации в ультрацентрифуге

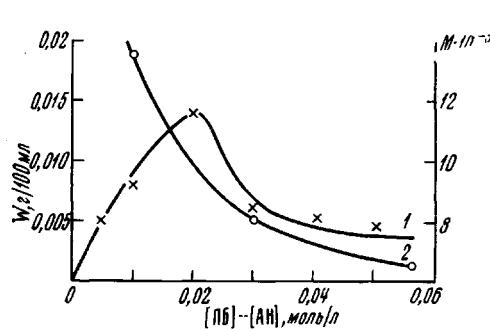


Рис. 8

При проведении эмульсионной полимеризации стирола, инициированной системой ПБ — АН, выяснилось, что только при небольших количествах АН образуется полимер. Из табл. 1 видно, как увеличение кон-

центрации перекиси, так и концентрации АН сильно понижает молекулярные веса полистирола. Ранее было показано [2], что ингибирующее действие АН связано с продуктом его распада, так называемым «черным анилином». С учетом наблюдений, сделанных в опытах со стиролом, исследование кинетики полимеризации MMA проводили при малых концентрациях компонентов инициирующей системы.

На рис. 7 приведены сравнительные данные о полимеризации стирола и MMA в присутствии системы ПБ — АН. Как при применении ДМА и ТЭА, и в этом случае скорость реакции выше для MMA.

Таблица 2

Размеры латексных частиц ПММА, полученного в присутствии системы ПБ — ТЭА при разной конверсии
([ПБ] = [ТЭА] = 0,037 моль/л органической фазы, [ЦПХ] = 2%, температура 20°, pH 7,0)

Конверсия, %	Диаметр латексных частиц, Å
10	830
30	914
40	1060
50	1160

Таблица 3

Размеры латексных частиц ПММА, полученного в присутствии системы ПБ — ТЭА при различных количествах эмульгатора
([ПБ] = [ТЭА] = 0,0745 моль/л органической фазы; pH 7,0; температура 25°, конверсия 50%)

ЦПХ, %	Диаметр латексных частиц, Å
0,5	1404
1,0	1104
2,0	910
3,0	866

При полимеризации MMA в эмульсиях в присутствии системы ПБ — АН выяснилось, что скорость реакции возрастает как с увеличением концентрации анилина, так и перекиси. При эквимолярных соотношениях ПБ и АН скорость реакции сначала увеличивается, а затем начинает понижаться. Кривая зависимости скорости полимеризации от концентрации инициирующей системы имеет максимум (рис. 8), что не наблюдалось для систем с ДМА и ТЭА.

Полученные в данной работе результаты позволяют описать общую скорость полимеризации Ст и MMA в присутствии инициирующих систем ПБ — ДМА и ПБ — ТЭА следующими уравнениями: $w = k[\text{ПБ}]^{0,5} \cdot [\text{амин}]^{0,5}$ (в массе) и $w = k[\text{ПБ}]^{0,5} \cdot [\text{амин}]^{0,5} \cdot [\text{ЦПХ}]$ (в эмульсии). Концентрация мономера в латексных частицах постоянна и в уравнении учитывается константой k .

При полимеризации с системой ПБ — АН порядок реакции по компонентам инициатора определить не удалось ввиду ингибирующего действия на полимеризацию продуктов взаимодействия ПБ и АН.

Выводы

1. Изучена кинетика полимеризации стирола и метилметакрилата, инициированная системами перекись бензоила — амин (триэтиламин, диметиланилин, анилин). Порядок реакции по перекиси бензоила, а также по третичным аминам (диметиланилину и триэтиламину) равен 0,5. При применении системы перекись бензоила — анилин показано, что этот амин только в малых количествах может участвовать в инициировании, так как продукты взаимодействия его с перекисью ингибируют полимеризацию.

2. Вычислены величины энергии активации полимеризации метилметакрилата в массе и в эмульсиях, инициированной системами перекись бензоила — амин. Показано, что для каждой системы эти величины остаются постоянными независимо от того, протекает ли реакция в массе

или в эмульсиях, хотя скорость полимеризации в эмульсиях значительно выше.

3. Определены молекулярные веса и изучено молекулярно-весовое распределение полимеров метилметакрилата, полученных в эмульсиях в присутствии различных инициирующих систем. Показано, что при использовании системы перекись бензоила — диметиланилин последний активно участвует в реакциях передачи цепи. В результате этого средние молекулярные веса полимеров низкие, а молекулярные веса отдельных фракций колеблются в широких пределах. Найдено, что величины молекулярных весов существенно зависят от того, находятся ли компоненты инициирующей системы в одной или разных фазах.

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

Поступила в редакцию
13 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Руслакова, М. Ф. Маргаритова, Высокомолек. соед., **Б9**, 515, 1967.
2. Юй Цяо, Диссертация, 1958.
3. М. Ф. Маргаритова, И. Ю. Мусабекова, Высокомолек. соед., **З**, 530, 1961.
4. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Н. М. Кравченко, Высокомолек. соед., **2**, 1045, 1960.
5. F. Hrabak, L. Jurešova, Collect. Czechoslov. chem. Commun., **26**, 915, 1961.
6. M. Imoto, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec. **58**, 481, 1955.
7. M. Imoto, T. Otsu, K. Kimura, J. Polymer Sci., **15**, 475, 1955.
8. Т. Кришан, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев. Высокомолек. соед., **5**, 535, 1963.
9. Г. Д. Бережной, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **3**, 1839, 1961.
10. Е. В. Заболотская, И. Г. Соболева, Н. В. Маклецова, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **94**, 81, 1954.
11. K. Takemoto, A. Nishio, J. Ikubo, M. Imoto, Makromolek. Chem., **42**, 97, 1960.
12. L. Horner, E. Schwenk, Liebig's Ann. Chem., **566**, 69, 1950.
13. X. С. Багдасарьян, Р. И. Милютинская, Ж. физ. химии, **34**, 405, 1960.

POLYMERIZATION OF DIFFERENT MONOMERS INITIATED WITH SYSTEMS BENZOYL PEROXIDE — AMINE

M. F. Margaritova, K. A. Rusakova, V. A. Snimshchikova

Summary

Kinetics of polymerization of styrene and methylmethacrylate initiated with systems benzoyl peroxide-amine have been studied. The reaction orders on the components of the initiator and activation energies have been determined. These values remain constant regardless on occurrence of the reaction in mass or in emulsion although the polymerization rate in emulsion is much higher. Molecular weights and molecular weight distribution of polymethylmethacrylate obtained in emulsion with different initiators have been determined. Dimensions of latex particles of some polymers of methylmethacrylate have been found.
