

УДК 541.64:678.744:678-1

**ГЕТЕРОФАЗНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ  
АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ В ОСАДИТЕЛЕ**

*Н. Н. Славницкая, Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов,  
Д. Н. Борт*

Из отдельных работ по полимеризации в осадителе [1—3] известно, что в этих условиях радикальная полимеризация проходит с большей скоростью и сопровождается образованием полимера более высокого молекулярного веса по сравнению с гомогенными процессами. В случае гетерофазной сополимеризации меняются не только кинетические характеристики, но также и состав сополимера в начальной стадии [4, 5]. Мы исследовали более детально роль осадителя в радикальной полимеризации и сополимеризации акриловых мономеров. В данной работе рассмотрена полимеризация метилметакрилата (ММА), а также его сополимеризация с акрилонитрилом (АН) и акриловой (АК) кислотой в осадителе циклогексане (ЦГ).

**Экспериментальная часть**

Используемые мономеры и циклогексан подвергали предварительно очистке. MMA сушили  $P_2O_5$  и разгоняли на ректификационной колонке;  $n_D^{20}$  1,413, т. кип. 100°. АК вымораживали и подвергали дважды вакуумной перегонке;  $n_D^{20}$  1,4220, т. кип. 52°/20 мм. АН сушили KOH и перегоняли над  $P_2O_5$ ;  $n_D^{20}$  1,391, т. кип. 78°. ЦГ перегоняли над металлическим натрием;  $n_D^{20}$  1,427, т. кип. 8°.

Инициаторы — перекись бензоила (ПБ) и дациклогексилпероксидикарбонат (ДПК) — очищали двукратной перекристаллизацией.

Полимеризацию и сополимеризацию проводили в ампулах-дилатометрах; реакционные смеси предварительно освобождали от кислорода воздуха перемораживанием. По окончании процесса определяли выход полимера для определения коэффициента пересчета дилатометрических данных на конверсию. В некоторых случаях в процессе полимеризации регистрировали температуру внутри полимеризующихся смесей с помощью медно-константановой термопары, впаянной в реакционный сосуд. Молекулярные веса ПММА определяли вискозиметрически с помощью вискозиметра Уббелоде; растворителем являлся ацетон. Распределение перекиси бензоила между жидкой и полимерной фазами устанавливали методом иодометрии. Сорбцию мономеров полимерной фазой изучали по изменению концентрации мономеров в жидкой фазе. Измерения проводили до прекращения изменения состава жидкой фазы, после чего предельные значения брали для расчета. Концентрацию MMA в жидкой фазе и общее содержание мономеров в системе MMA — АК — ЦГ устанавливали бромид-броматным методом, содержание АК — путем титрования карбоксильных групп; в системе MMA — АН — ЦГ концентрацию компонентов в жидкой фазе определяли методом газожидкостной хроматографии на приборе Цвет-4. Состав сополимера MMA — АК определяли по методике [6]. Сополимеры MMA — АН анализировали на содержание азота по методу Кельдаля.

Электронно-микроскопические снимки получены с помощью электронного микроскопа Tesla BC-242.

**Результаты и их обсуждение**

Полимеризация MMA в ЦГ. При полимеризации MMA в смесях с ЦГ процесс становится гетерофазным при содержании ЦГ выше 40 об. %. Кинетические кривые, отвечающие гетерофазной области,

приведены на рис. 1, из которого следует, что полимеризация проходит с автускорением. Последнее не связано с саморазогревом полимеризующихся систем, поскольку нами экспериментально установлено, что даже для смеси, отличающейся наибольшей скоростью полимеризации (25 об. % MMA + 75 об. % ЦГ), разогрев внутри реакционного сосуда не превышает 2°. Зависимости максимальной скорости полимеризации, а также

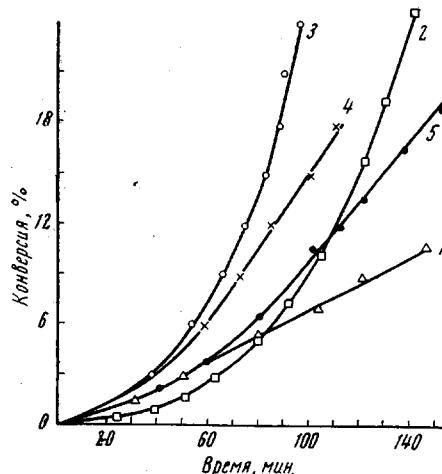


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации MMA в ЦГ в присутствии 0,0082 моль/л ПБ

Количество ЦГ, об. %: 1 — 40, 2 — 65, 3 — 70, 4 — 90, 5 — 95 при 55°

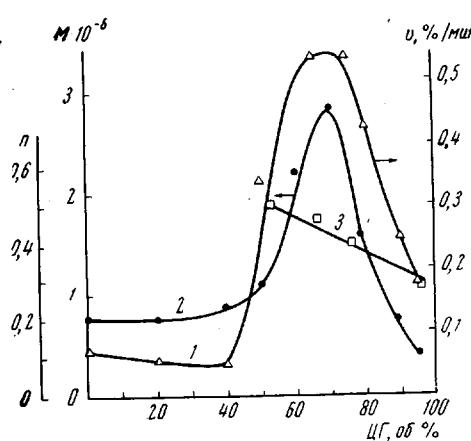


Рис. 2. Зависимость максимальных скоростей полимеризации MMA (1), молекулярного веса (2) и порядка по инициатору (3) от разбавления циклогексаноном

молекулярного веса полимеров, полученных до 25%-ной конверсии, от содержания ЦГ приведены на рис. 2. Выделяющаяся в ходе полимеризации фаза по данным электронной микроскопии (рис. 3) состоит из сферических частиц, размер которых зависит от содержания ЦГ в исходной смеси. При значительном содержании ЦГ (~ 90 об. %) размер частиц

Таблица 1

Набухание ПММА в смеси MMA — ЦГ

(Время набухания 5 суток, ПММА — порошок с диаметром частиц 0,5 мк, 25°, весовое отношение MMA : ПММА = 2,8)

Содержание MMA в жидкой фазе, вес. %		Твердая фаза после набухания	
до набухания	после набухания	привес, %	MMA, % от веса жидкостей в набухшем ПММА
54,5	52,5	200	60
44,6	39,0	100	80
32,0	30,8	20	77
22,0	21,6	15	90
11,6	11,3	10	95

≈ 0,1 мк; при умеренном содержании ЦГ найдены более крупные частицы (~ 1 мк), которые состоят из слипшихся первичных частиц (0,2—0,3 мк). Отсутствие точечных контактов между последними свидетельствует об их пластичности, обусловленной, по-видимому, набуханием в жидкой фазе. Набухание ПММА в смесях MMA — ЦГ было изучено экспериментально; соответствующие данные приведены в табл. 1, из которой видно, что с увеличением содержания ЦГ уменьшается степень набуха-

ния, но повышается избирательность, проявляющаяся в увеличении относительной концентрации MMA по сравнению с ЦГ в полимерной фазе.

Приведенные в табл. 1 данные — равновесные; они рассчитаны после того, как перестал изменяться состав жидкой фазы.

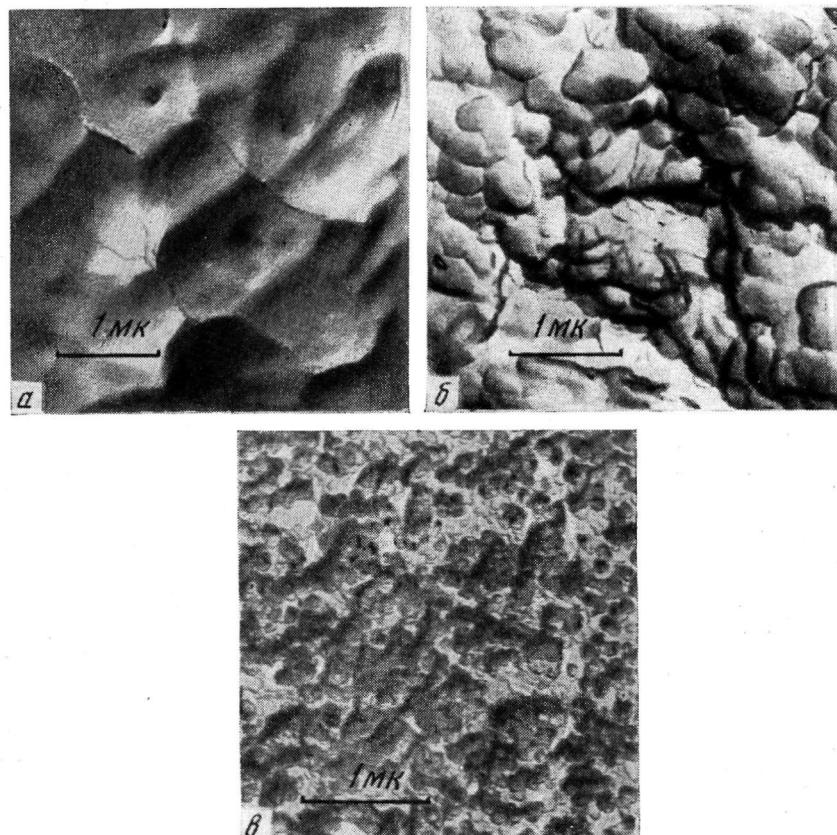


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки полимерной фазы ПММА, полученной в присутствии ЦГ при 55°: а — 65; б — 75 и в — 95 об.%; конверсия 3%

Выделение твердой фазы в процессе полимеризации не приводит к существенному различию содержания инициатора в жидкой фазе в зависимости от содержания ЦГ, что видно из табл. 2.

При гетерофазной полимеризации рост цепей может происходить в жидкой фазе, на поверхности и внутри полимерной фазы. В наших опы-

Таблица 2  
Содержание инициатора в жидкой фазе до и после  
полимеризации смесей MMA — ЦГ различного состава  
при 55°

ЦГ в исходной смеси, об. %	ПВ в исходной смеси, моль/л	Конверсия, %	ПВ в жидкой фазе по окончании полимеризации, моль/л
50	0,0082	12,5	0,0070
65	0,0082	21	0,0067
75	0,0082	10	0,0069
90	0,0082	26	0,0066

так исходная концентрация инициатора для всех смесей MMA с ЦГ была постоянна. В процессе полимеризации выделение полимерной фазы не приводило к существенному нарушению этого постоянства, хотя сама величина концентрации изменялась (табл. 2).

Следовательно, скорость инициирования в жидкой фазе должна изменяться незначительно при увеличении содержания ЦГ; скорость роста

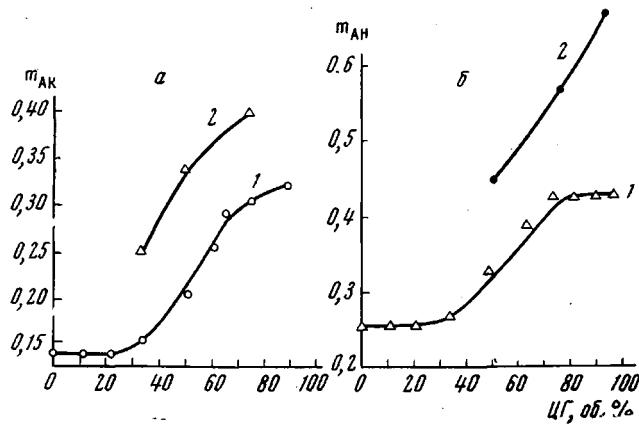


Рис. 4. Зависимость состава сополимера (1) и относительной концентрации мономеров, сорбированных полимерной фазой (2), от содержания ЦГ:

*a* — исходная смесь 25 мол.% АК — 75 мол.% MMA, сополимер того же состава; [ДЦК] = 0,0378 моль/л; *b* — исходная смесь 40 мол.% АН — 60 мол.% MMA, сополимер того же состава; [ДЦК] = 0,025 моль/л; 25°, весовое соотношение мономеров к сополимеру = 2,8; *m* — мольная доля

должна убывать вследствие уменьшения концентрации мономера. Наблюдаемое увеличение скорости полимеризации с ростом содержания ЦГ не может быть объяснено реакциями в жидкой фазе. По-видимому, в данном случае основной вклад в кинетику процесса вносит полимеризация внутри твердой фазы. Действительно, при полимеризации MMA при умеренном содержании осадителя частицы полимерной фазы представляют высококонцентрированный раствор полимера и склонны к слипанию (табл. 1, рис. 3, *a*). Вследствие этого создаются благоприятные условия для захвата радикалов, адсорбированных на полимерной фазе, внутрь последней. Этот процесс может проходить двумя путями: механическим захватом при слипании частиц и прорастанием адсорбированного макрорадикала внутрь полимерной частицы. Оба пути ведут к инициированию полимеризации внутри набухших частиц полимерной фазы, которая идет с высокой скоростью вследствие заторможенности реакции обрыва и сопровождается образованием полимера высокого молекулярного веса. Повышение скорости и молекулярного веса полимера с увеличением содержания ЦГ (в интервале 40—75 об.% последнего) объясняется уменьшением набухания полимерной фазы (табл. 1), что приводит к увеличению ее вязкости и дальнейшему уменьшению скорости реакции обрыва. Постоянное накопление активной полимерной фазы обусловливает автоускорение в ходе полимеризации.

При значительном содержании ЦГ (75—90 об.%) в исходных смесях полимерная фаза является слабо набухшей, ее вязкость повышается настолько, что реакция роста в ней затормаживается вследствие незначительного содержания мономера и его малой подвижности. Доля реакций, проходящих внутри полимерной фазы, падает; в результате уменьшается общая скорость процесса, а также молекулярный вес полимера. Следовательно, определяющим в кинетике полимеризации MMA в ЦГ является изменение вязкости полимерной фазы, вызванное изменением содержания

осадителя. Это обстоятельство подтверждается тем, что порядок по инициатору меньше 0,5 (рис. 2); это характерно для полимеризации в высоковязких средах [7].

Сополимеризация АК — MMA и АН — MMA в циклогексане. В отсутствие осадителя сополимеризация MMA — АК и MMA — АН гомогенна в широком интервале составов исходных мономерных смесей, вплоть до 75—80 мол.% АК или АН. Введение в исходные смеси

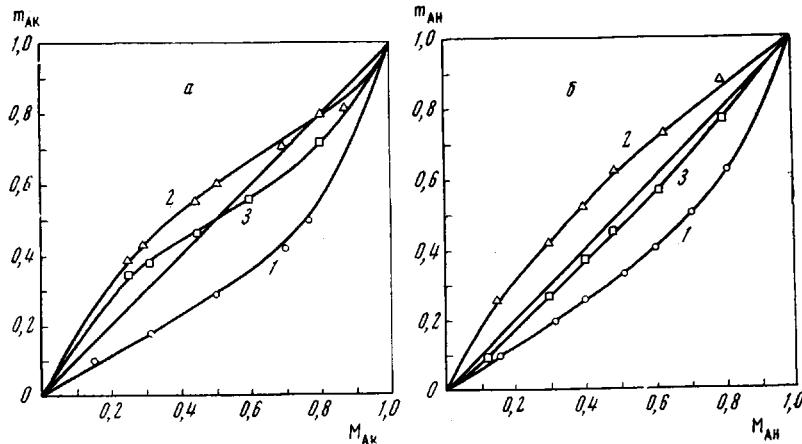


Рис. 5. Кривые состава сополимеров MMA — АК (a) и MMA — АН (b):  
1 — в массе, 55°, [ПБ] = 0,0205 моль/л; 2 — 90 об.% ЦГ, 55°, [ПБ] = 0,041 моль/л; 3 — 90 об.% ЦГ, 25° (a) и 75° (b); [ДЦК] = 0,0378 (a); [ПБ] = 0,0125 моль/л (b)

30—40 об.% ЦГ вызывает гетерофазный характер сополимеризации. В области гетерофазности начальный состав сополимера зависит от содержания ЦГ. Характер этой зависимости иллюстрирует рис. 4, из которого следует, что с увеличением содержания ЦГ сополимеры обогащаются более полярным компонентом. Наблюдаемое обогащение сополимера характерно для всех областей состава исходных мономерных смесей, что видно из кривых состава сополимеров MMA — АК, MMA — АН, приведенных на рис. 5.

Интересно влияние температуры на состав сополимера. Оказалось, что в обеих системах при умеренных содержаниях осадителя изменение

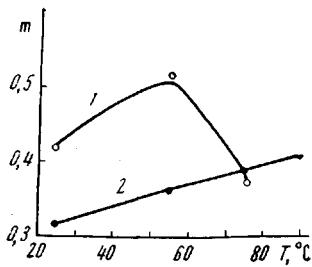


Рис. 6

Рис. 6. Влияние температуры на состав сополимеров  
Исходные смеси: 1 — 40 мол.% АН — 60 мол.% MMA, 2 — 25 мол.% АК — 75 мол.% MMA;  
90 об.% ЦГ; [ДЦК] = 0,0378 (25°); [ПБ] = 0,041 (55°); [ПБ] = 0,0125 моль/л (75, 90°);  
 $m$  — мольная доля АН и АК

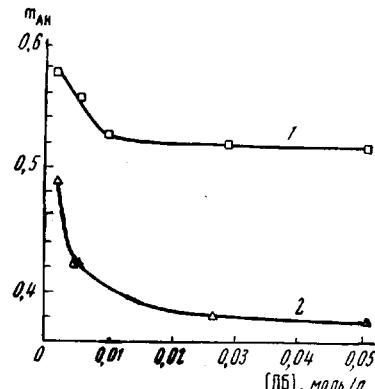


Рис. 7

Рис. 7. Влияние концентрации ПБ на состав сополимера, полученного из смеси 40 мол.% АН и 60 мол.% MMA: 1 — 55, 2 — 75°, ЦГ — 90 об.%;  $m$  — мольная доля АН

температуры в интервале 25—75° практически не оказывает влияния на состав сополимера. При значительном содержании ЦГ (85—95 об. %) влияние температуры существенно. Из рис. 6 видно, что увеличение температуры в этой области приводит к постоянному росту содержания звеньев АК в сополимере MMA—АК, тогда как в сополимере MMA—АН содержание последнего растет с повышением температуры, затем, начиная с 55°, понижается. Из соответствующих кривых состава, приведенных на рис. 5, следует, что отмеченные температурные эффекты характерны для всех областей состава сополимеров MMA—АК и MMA—АН. В системе MMA—АН при сополимеризации в присутствии больших количеств осадителя обнаружена зависимость состава сополимера на начальной стадии от концентрации инициатора; соответствующие данные приведены на рис. 7.

По данным электронной микроскопии выделяющаяся полимерная фаза в случае обоих сополимеров представляет набор набухших сферических частиц размером 2—0,040 мк. С увеличением содержания ЦГ размер частиц уменьшается.

В отдельных опытах изучена сорбция полимерной фазой мономеров из жидкой фазы. Оказалось, что сорбция носит избирательный характер; с увеличением содержания ЦГ в исходных смесях увеличивается относительная концентрация более полярного мономера в полимерной фазе, соответствующие данные приведены на рис. 4.

Наблюдаемые в описываемых системах изменения состава сополимеров могут быть объяснены, если учесть, что суммарный состав сополимера обусловлен соотношением реакций роста, протекающих в жидкой фазе, на поверхности и внутри полимерной фазы. При росте радикала в жидкой фазе ЦГ не оказывает влияния на состав сополимера, и за изменение состава ответственны реакции внутри и на поверхности твердой фазы. Из симметрии кривых, отражающих изменение относительной концентрации мономеров в полимерной фазе и состава сополимера от содержания ЦГ, можно сделать вывод, что обогащение сополимеров более полярным мономером обусловлено избирательной сорбцией последнего полимерной фазой; это приводит к повышению его относительной концентрации внутри полимерной фазы и в адсорбционном слое. Мы полагаем, что при умеренном содержании ЦГ (40—75 об. %) реакция протекает в основном внутри полимерной фазы, где инициируется захваченными радикалами. При высоком содержании ЦГ (75—90 об. %) роль реакций внутри полимерной фазы уменьшается (по причинам, аналогичным при рассмотрении полимеризации MMA в ЦГ), большее значение приобретает полимеризация на границе раздела фаз, инициированная адсорбированными макрорадикалами. В обоих случаях рост цепей происходит в зоне повышенной концентрации полярного мономера, что и обуславливает повышение его содержания в сополимере. С этой точки зрения достаточно убедительно могут быть объяснены опыты по влиянию температуры на состав сополимера. Выше указано, что зависимость состава от температуры проявляется лишь при значительном содержании ЦГ. По нашему мнению, это обусловлено тем, что сополимеризация внутри твердой фазы в этих условиях затруднена. Повышение температуры приводит к увеличению набухания полимерной фазы и скорости диффузии внутри ее мономеров, что способствует возрастанию скорости роста внутри полимерной фазы (в зоне повышенного содержания полярного мономера) и, следовательно, приводит к дополнительному обогащению сополимера этим мономером. В случае сополимера MMA—АН уменьшение содержания звеньев АН в сополимере при повышении температуры до 75° объясняется, по-видимому, десорбией его из адсорбционного слоя. АК образует более прочные связи (известно, что димеры карбоновых кислот устойчивы даже в парах), поэтому в исследованном температурном интервале десорбции АК не происходит и содержание последней в сополимере не понижается.

Наблюдаемая зависимость состава сополимера MMA—АН от концентра-

ции инициатора, так же как и рассмотренная выше зависимость состава сополимера от температуры, обусловлена тем, что при значительном содержании инициатора реакция роста внутри полимерной фазы протекает в диффузионной области. При уменьшении скорости инициирования убыль мономеров внутри полимерной фазы все в большей степени успевает восполняться за счет диффузии, в результате увеличивается доля реакций, протекающих в этой фазе. Поскольку в последней содержание АН повышенено (рис. 4, б), то это соответствующим образом отражается на суммарном составе сополимера.

Из изложенного выше следует, что полимеризация и сополимеризация в осадителе являются процессом, легко регулируемым. Изменение количества осадителя позволяет в широких пределах варьировать скорость процесса, молекулярные веса и состав продуктов.

### Выводы

1. Изучена радикальная полимеризация метилметакрилата, а также его сополимеризация с акриловой кислотой и акрилонитрилом в осадителе циклогексане.
2. Скорость и молекулярный вес полимера при полимеризации метилметакрилата в осадителе экстремально зависят от количества осадителя.
3. Состав сополимеров метилметакрилата с акриловой кислотой или акрилонитрилом в начальной стадии зависит от содержания осадителя и температуры.
4. При сополимеризации метилметакрилата с акрилонитрилом в циклогексане обнаружена зависимость состава сополимера от концентрации радикального инициатора.

Научно-исследовательский институт  
химии при Горьковском государственном  
университете

Поступила в редакцию  
22 V 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Abere, G. Goldfinger, H. Naidus, H. F. Mark, J. Phys. Chem., **49**, 211, 1945.
2. A. J. Chapigo, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., **47**, 747, 1950.
3. Л. М. Новицкова, А. Г. Ковалевская, Г. Д. Барабашева, Е. Н. Ростовский, Высокомолек. соед., **B10**, 55, 1968.
4. Н. Н. Славницкая, Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, Высокомолек. соед., **B9**, 887, 1967.
5. J. Brandrup, Faserforsch. und Textiltechn., **12**, 133, 208, 1961.
6. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая, Докл. АН СССР, **145**, 822, 1962.
7. G. M. Burnett, G. L. Duncan, Makromolek. Chem., **51**, 154, 1962; P. Hayden, H. Melville, J. Polymer Sci., **43**, 201, 1960.

### HETEROPHASE HOMO- AND COPOLYMERIZATION OF ACRYLIC MONOMERS IN THE PRECIPITANT

N. N. Slavnitskaya, Yu. D. Semchikov, A. V. Ryabov,  
D. N. Bort

#### Summary

Role of precipitant (cyclohexane — CH) at radical polymerization of methylmethacrylate and its copolymerization with acrylic acid and acrylonitrile has been studied. The polymeric phase is separated in the shape of spherical particles which size depends on CH content. The rate of MMA polymerization and molecular weight of the polymer pass through maximum with CH content due to dependence of the reaction in the polymeric phase on its swelling. The copolymer composition depends on the CH content, temperature and, in the case of MMA — AN copolymers, on the initiator concentration. The results on the copolymerization have been explained with selective sorption of the more polar monomer with polymeric phase which has been experimentally proved.