

УДК 541.64:542.952

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ  
В ПРИСУТСТВИИ КАТИОННАКТИВНОГО  
ПОЛИМЕРНОГО ЭМУЛЬГАТОРА

*C. Н. Трубицына, М. Ф. Маргаритова, М. А. Аскаров*

Исследована эмульсионная полимеризация метилметакрилата в присутствии перекиси бензоила и полизмульгатора — аминированного полистирола при  $pH = 10$  и  $T = 20^\circ$ . Изучены кинетические особенности процесса и структура образующихся полимеров.

Известно, что процесс эмульсионной полимеризации во многом определяется природой эмульгатора. Различают полимеризацию в присутствии ионогенных, неионных и полимерных эмульгаторов. Изучению процессов в среде полимерных мыл посвящено небольшое количество работ, в которых в основном исследовано поведение полиэлектролитов в водных растворах [1, 2].

В настоящем сообщении мы приводим результаты исследования полимеризации винильных мономеров в присутствии катионактивного полимерного эмульгатора — аминированного пиридином полистирола (АПС), эффективного стабилизатора водных эмульсий. Полимеризацию в среде АПС проводили в условиях, обеспечивающих участие эмульгатора в актах инициирования. Ранее сообщалось [3, 4] о возможной изомеризации в щелочных средах низко-(дегидропиридинхлорид (ЦПХ)) и высокомолекулярных (АПС) четвертичных аммониевых солей в структуры, содержащие третичный атом азота ( $=N-R$ ), неподеленная пара электронов которого взаимодействует с перекисью бензоила (ПБ) с образованием бензоатных радикалов. Свободные радикалы, продуцируемые такими окисительно-восстановительными системами (ЦПХ — ПБ, АПС — ПБ), вызывают полимеризацию при низких температурах ( $5-20^\circ$ ). Полимеризация в присутствии таких своеобразных бинарных систем отличается специфичностью, проявляющейся в регулировании микроструктуры цепи.

Предварительные исследования показали, что система ПБ — АПС обладает эффективной инициирующей способностью и в ее присутствии с достаточной скоростью полимеризуются стирол (Ст), эфиры акриловой (метил-

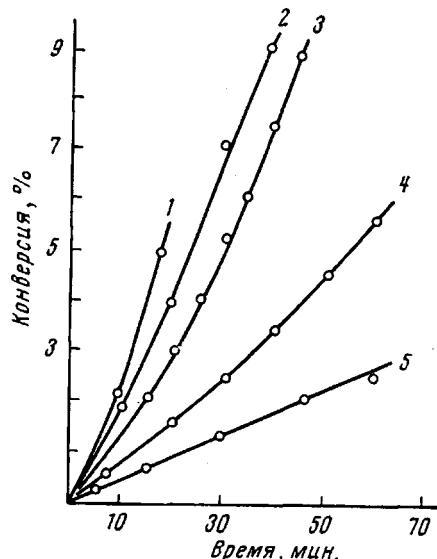


Рис. 1. Полимеризация винильных мономеров в присутствии инициирующей системы ПБ — АПС.  $20^\circ$ ,  $pH \sim 10.4$ ;  $[ПБ] = 0.2$ ,  $[АПС] = 0.96 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 1 — МА, 2 — БМА, 3 — БА, 4 — ММА, 5 — Ст

акрилат (МА), бутилакрилат (БА) и метакриловой (метилметакрилат (ММА), бутилметакрилат (БМА)) кислот (рис. 1). Полиакрилонитрил (ПАН) в этих условиях получить не удалось, что, вероятно, определяется затруднениями при инициировании полимеризации АН. Как было показано Гриценко [5], в водных и особенно в щелочных растворах АН частично диссоциирован на ионы  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N} \rightleftharpoons \text{CH}_2-\text{C}=\text{C}\equiv\overline{\text{N}} + \text{H}^+$ . Молекулы АН, находящиеся в поверхностной зоне латексных частиц, передают протон третичному амину и образуют соль четвертичного аммониевого основания  $(=\text{N}-\text{R})^+\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}\equiv\overline{\text{N}}^+$ , что ведет к нарушению комплексной системы.

Исследование кинетических особенностей полимеризации в присутствии полиэмульгатора АПС проводили на примере MMA (рис. 2). Можно видеть, что общая скорость реакции  $w$  растет с концентрацией ПБ и АПС до опре-

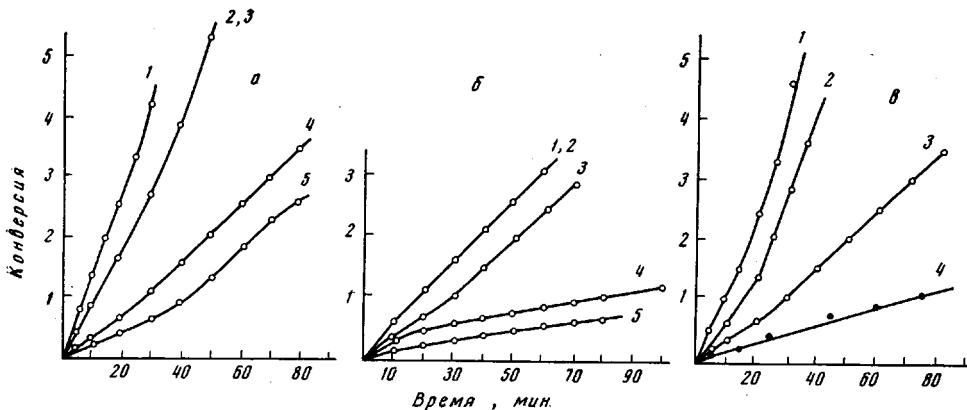


Рис. 2. Полимеризация MMA в присутствии системы ПБ – АПС:

**а:** 20°,  $[\text{APS}] = 0,96 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $\text{pH} \sim 10,4$ ;  $[\text{ПБ}] = 0,1$  моль/л (1) ( $\text{pH} \sim 12$ ), 0,6 (2), 0,4 (3), 0,2 (4) и 0,1 моль/л (5); **б:** 20°,  $[\text{ПБ}] = 0,2$  моль/л,  $\text{pH} \sim 10,4$ ;  $[\text{APS}] = 10^{-3}$ –1,8 (1), 1,46 (2), 0,96 (3), 0,5 (4), 0,11 моль/л (5); **в:**  $[\text{ПБ}] = 0,2$  моль/л,  $[\text{APS}] = 0,96 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $\text{pH} \sim 10,4$ ; 1 – 30, 2 – 25, 3 – 20, 4 – 10°. Конверсия в г полимера/мл водной фазы

деленного предела ( $0,4$  и  $1,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л соответственно); дальнейшее увеличение содержания компонентов в системе не сказывается на скорости процесса. Кинетические порядки по перекиси и эмульгатору равны 1 и 0,25 соответственно. Высокое значение порядка реакции по инициатору, очевидно, можно объяснить участием первичных радикалов ( $\text{RCOO}'$ ) в реакции обрыва растущих цепей. Изменение порядка реакции полимеризации по эмульгатору от 0,25 к 0 в области очень малых концентраций АПС (около  $1,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) определяется, по всей вероятности, способностью полимерных мыл уже при небольшом содержании их в системе образовывать на поверхности латексных частиц полимолекулярные слои.

Скорость реакции растет с температурой (рис. 2, в); зависимость  $w$  полимеризации от обратного значения температур (в интервале 10–30°) подчиняется уравнению Арениуса, общая энергия активации процесса  $E = 18,4$  ккал/моль. Кинетические исследования процесса полимеризации MMA в присутствии ПБ – АПС показали ряд особенностей, отличающих его от аналогичной реакции в водных эмульсиях с низкомолекулярным детергентом. При полимеризации MMA в присутствии системы ПБ – ЦПХ  $E = 11,2$  ккал/моль, кинетический порядок по ПБ равен 0,5, по эмульгатору – 1,0.

Различия в кинетических параметрах двух процессов определяются своеобразием структур систем, создаваемых полимерными и низкомолеку-

лярными мылами, приводящим к изменению механизма реакций обрыва (для ПБ — ЦПХ преобладающим типом обрыва является, вероятно, взаимодействие растущих цепей друг с другом, а для ПБ — АПС — взаимодействие цепей с первично образованными радикалами при распаде инициатора) и эффективности инициирования в среде ПБ—ЦПХ и ПБ—АПС.

Особенностью полимеризации в присутствии ПБ—АПС является нерастворимость при нагревании и перемешивании в полярных и неполярных растворителях образующихся полимеров. Полностью растворимыми оказались лишь продукты, полученные при малых концентрациях АПС (до  $0,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л). С повышением температуры полимеризации и концентрации полиземульгатора в системе доля нерастворимой фракции растет, и при  $[АПС] > 0,1 \cdot 10^{-2}$  моль/л удалось выделить очень незначительное количество растворимого продукта (до 5%). Результаты по кинетике растворения ПММА представлены на рис. 3. Нерастворимость полимера при перемешивании и повышенной температуре (до 80°) заставляет предположить образование спицых разветвленных продуктов. ИК-спектроскопические исследования растворимого и труднорастворимого ПММА показали, что первый (растворимый) представляет собою гомополимер ММА, тогда как в спектре труднорастворимого полимера присутствует четко выраженная полоса поглощения  $700 \text{ см}^{-1}$ , характерная для бензольного кольца. Можно полагать, что причиной нерастворимости полимера является образование пространственной сетки вследствие протекания реакции передачи цепи на «неактивный» полимер мыла.

#### Зависимость молекулярного веса ПММА от условий полимеризации (20°, pH ~ 10,4)

$M \cdot 10^{-6}$	[ПБ], моль/л	$[АПС] \cdot 10^{-3}$ , моль/л
2,0	0,4	0,18
3,6	0,2	0,18
1,0	0,2	0,10

через полихлорметилстирол, подвижность атома хлора которого резко возрастает с температурой и в присутствии щелочей.

Действительно, с ростом температуры количество растворимой фракции в полимере для системы ПБ — АПС сокращается (рис. 3, кривая 3); при использовании же АПС в нейтральных средах отмечено образование линейных, растворимых полимеров даже при высоких концентрациях полимерного эмульгатора ( $> 0,1 \cdot 10^{-2}$  моль/л). Растворимые фракции ПММА обладают высоким молекулярным весом, который падает с концентрацией перекиси и растет пропорционально содержанию АПС в системе (таблица). Последнее необычно для эмульсионной полимеризации в присутствии маслорастворимых инициаторов и низкомолекулярных детергентов, поскольку для них характерна независимость молекулярных весов от концентрации эмульгатора.

Из рис. 4 можно видеть, что свойства полимеров прежде всего определяются содержанием АПС в системе. При низких концентрациях АПС (до  $0,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) удается получать полностью растворимые полимеры,

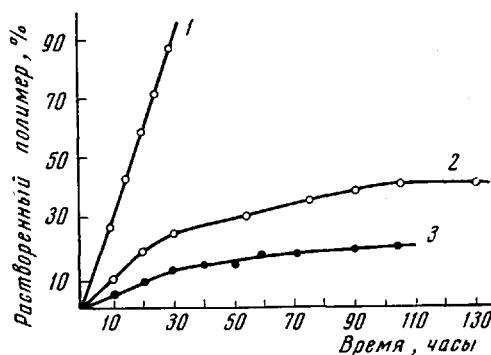


Рис. 3. Кинетика растворения ПММА в бензоле при 30°:

1 —  $[АПС] = 0,11 \cdot 10^{-3}$ ,  $[ПБ] = 0,2$  моль/л, 20°; 2 —  $[АПС] = 0,96 \cdot 10^{-3}$ ,  $[ПБ] = 0,1$  моль/л, 20°; 3 —  $[АПС] = 0,96 \cdot 10^{-3}$ ,  $[ПБ] = 0,1$  моль/л, 30°

однако в этом случае отсутствует существенное влияние на акты роста цепи, и образующиеся в этих условиях полимеры по свойствам соответствуют ПММА атактического строения (рис. 4, кривая 1). С увеличением концентрации АПС повышается вероятность передачи цепи через «неактивные» молекулы полимерного мыла, в результате чего возрастает частота боковых ответвлений и жесткость молекулярных цепей, а вместе с ней повышается температура стеклования и размягчения нефракционированных полимеров (рис. 4, кривые 2, 3).

Присутствие в системе значительных концентраций АПС ( $>0,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л) способно оказывать влияние на акты роста цепи. Ис-

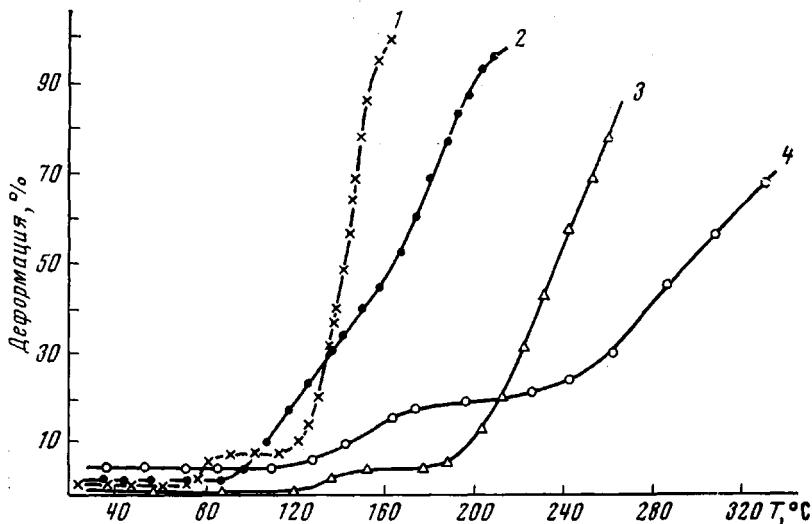


Рис. 4. Термомеханические кривые ПММА, полученного в присутствии ПБ – АПС, 20°, pH 10,4, [ПБ] = 0,2 моль/л, [АПС] · 10<sup>-3</sup> = 0,18 (1), 0,96 (2), 1,8 (3) и 0,96 моль/л (растворимая фракция) (4)

следования растворимой фракции ПММА (рис. 4, кривая 4) показали, что по свойствам (температуры плавления и стеклования) выделенный полимер соответствует синдиотактическим структурам.

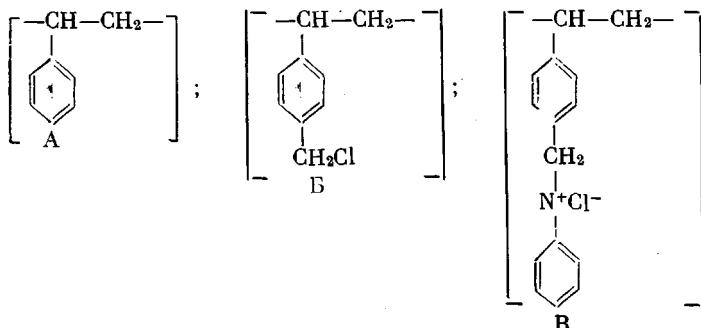
Вычисленный из ИК-спектров поглощения этого полимера фактор микротактичности  $J$  равен 117 (величина характерна для ПММА синдиотактического строения), причем  $J$  зависит от содержания АПС в системе и растет с его концентрацией.

Скорость полимеризации MMA в присутствии АПС в значительной степени определяется ионной силой раствора. Так, при переходе от pH 10 к pH 12 скорость полимеризации возрастает в 14 раз (рис. 2, а, кривые 1, 5), хотя из данных исследования конформации макромолекул АПС [4] известно, что pH 10,4 способствует большей развернутости макроцепей полиэлектролита по сравнению с pH 12. По-видимому, резкий скачок в скорости полимеризации с изменением pH среды происходит вследствие сильного роста концентрации активных центров за счет увеличения количества групп  $=\text{N}-\text{R}$  и повышения степени диссоциации ионогенных групп  $-\text{CH}_2\text{Cl}$ . Конформация макромолекулы полиэмульгатора, вероятно, в меньшей степени ответственна за скорость процесса, кроме того, она не определяет способности системы к реакции передачи цепи. Последнее подтверждается экспериментальными данными по влиянию на полимеризационный процесс полярности среды. В нейтральных средах мы получили растворимые полимеры. Полимерные материалы, синтезированные при pH 12, отличаются нерастворимостью, хотя конформация макромолекул АПС при pH 7 и 12 приблизительно одинакова [4].

## Экспериментальная часть \*

Исследование эмульсионной полимеризации винильных мономеров проводили дилатометрическим методом в атмосфере азота при 20°, соотношении мономер:водный раствор эмульгатора 1:2. Во всех опытах соблюдались условия для получения воспроизводимых результатов. Полимеризацию проводили в щелочной среде. Постоянство pH во время всего процесса достигалось использованием раствора эмульгатора на буферных смесях.

Водорастворимый полимерный эмульгатор АПС молекулярного веса  $27,5 \cdot 10^3$  получали по методике [4]. Согласно данным элементного анализа (Cl, N), содержание отдельных звеньев (A, Б, В) в макромолекуле АПС составляло 9; 6 и 85% соответственно.



Молекулярный вес растворимой фракции ПММА определяли вискозиметрически в бензоле при 25° по уравнению  $[\eta] = 0,94 \cdot 10^{-4} M^{0.76}$  [6]. Кинетику растворения полимера изучали по методике определения содержания геля [7].

Микроструктуру ПММА определяли с помощью метода ИК-спектроскопии [8]. Спектры снимали на спектрофотометре UR-10 с призмой NaCl; образцы готовили в виде таблеток в KBr (полимер : KBr = 1 : 100). С помощью термомеханического анализа на приборе Цетлина при нагрузке 1  $\text{kГ/см}^2$  определяли температуры плавления и стеклования полимеров. Условия приготовления таблеток — давление 160  $\text{kГ/см}^2$ , температура прессования 90°.

Очистку мономеров и инициатора проводили по существующим методикам. Константы применяемых в реакции полимеризации мономеров соответствовали литературным данным.

Ташкентский политехнический институт

Поступила в редакцию  
23 III 1972

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Я. Чернихов, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 180, 913, 1968.
2. А. Я. Чернихов, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 182, 1369, 1968.
3. С. Н. Трубицына, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 7, 1968, 1965.
4. С. Н. Трубицына, Х. К. Рузметова, М. А. Аскаров, Высокомолек. соед., А13, 1734, 1971.
5. Т. М. Грищенко, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 30, 1238, 1956.
6. J. Baxendale, S. Bywater, M. Evans, J. Polymer Sci., 1, 237, 1946.
7. В. А. Гречановский, И. Я. Поддубный, Докл. АН СССР, 197, 643, 1971.
8. W. Goode, F. Owens, R. P. Fellmann, W. H. Snyder, J. E. Moore, J. Polymer Sci., 46, 317, 1960.

\* В экспериментальной части работы принимала участие Х. К. Рузметова.