

УДК 541.64:547.35

ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛФЕРРОЦЕНА

*В. И. Елисеева, Е. А. Зимакова, Е. А. Чернышев,
Н. Г. Жаркова*

Исследована солюбилизация винилферроцена в растворах анионактивных эмульгаторов — некали и сульфонола и ионных — проксанола и эмульгатора ОС-20, а также эмульсионная полимеризация в присутствии этих эмульгаторов при инициировании маслорастворимым инициатором — динитрилом азоизомасляной кислоты ДАН. Исследована кинетика полимеризации винилферроцена в эмульгаторе ОС-20. Показано, что зависимость скорости полимеризации от конверсии при изменении концентрации эмульгатора и мономера в системе имеет небольшой стационарный участок вначале при максимальном значении скорости, затем скорость падает. Полученные кинетические зависимости полимеризации винилферроцена отличаются от аналогичных зависимостей для стирола.

Получению и изучению свойств полимеров, содержащих элементоорганические соединения с сэндвич-молекулами, посвящено большое число исследований [1, 2]. В частности, ввиду большого практического интереса к этим материалам значительное число работ посвящено полимеризации винильных производных ферроцена [3—5]. Было показано, что винилферроцен (ВФ) полимеризуется по радикальному механизму в массе и в растворе [3]. Однако структура молекул мономера (наличие объемного заместителя — ферроценового ядра) приводит к чрезвычайно низким скоростям процесса [4]. Об эмульсионной полимеризации ВФ в литературе нет сведений, хотя известно, что метод дает возможность осуществлять процесс с высокой скоростью и получать полимер с высоким молекулярным весом. Цель настоящей работы — исследование возможности эмульсионной полимеризации ВФ и изучение закономерностей этого процесса.

ВФ — твердое кристаллическое вещество, т. пл. 51—52°. При нагревании выше этой температуры поливинилферроцен растворяется в своем мономере. Определенная нами растворимость ВФ в воде при 20° составляет $5,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л ($0,118 \cdot 10^{-4}$ г/дл), меньше растворимости стирола ($3,68 \cdot 10^{-3}$ моль/л) — модельного мономера для эмульсионной полимеризации [7], однако выше растворимости винилстеарата ($7 \cdot 10^{-7}$ моль/л), также способного полимеризоваться в эмульсии [6]. Из этих данных можно было предположить, что эмульсионная полимеризация ВФ практически осуществима.

Принято считать, что эмульсионная полимеризация гидрофобных мономеров, хорошо растворяющих свой полимер и характеризующихся коллоидной растворимостью в растворах эмульгаторов, начинается в мицеллах [8, 9]. По-видимому, в случае маслорастворимого инициатора, использованного в данной работе, мицеллы являются единственным возможным местом начала полимеризации. В связи с этим нами была изучена коллоидная растворимость ВФ в растворах наиболее широко употребляемых эмульгаторов и эмульсионная полимеризация ВФ в их присутствии.

ВФ синтезировали по [3] и очищали хроматографией на колонке с Al_2O_3 (II степени активности) в гексане. После отгонки гексана ВФ перекристаллизовывали из спирта. Температура плавления очищенного таким образом ВФ $52-52,5^\circ$, что соответствует данным [10]. Эмульгаторы анионактивные – некаль и сульфонол очищены по методике [11] переосаждением из изопропилового спирта и неионогенные оксизтилированные продукты – проксанол, эмульгатор ОС-20 – специально синтезированные чистые образцы. Вода – бидистиллат. Инициатор – ДАК дважды перекристаллизован из метилового спирта. Растворимость ВФ в воде определяли следующим образом: ВФ и бидистиллат помещали в пробирку с притертой пробкой и выдерживали в термостате при 25° 24 часа, периодически встряхивая. Нераствор-

Таблица 1
Солюбилизация ВФ в растворах эмульгаторов (при 40°)

Эмульгатор	Концентрация эмульгатора, вес. %			
	1	2,5	5,0	10
	концентрация ВФ $\cdot 10^{-1}$, г/д.л			
Некаль	0,2	0,49	1,06	2,14
Сульфонол	0,14	0,36	0,72	1,48
ОС-20	0,40	0,99	1,9	4,20
Проксанол	0,30	0,69	1,65	3,39

рившийся ВФ отделяли фильтрованием, в фильтрате определяли растворенный винилферроцен эмиссионным и кулонометрическим методом. Результаты обоих методов совпадали.

По эмиссионному методу навеску ВФ сжигали в пламени дуги переменного тока, спектр пламени фотографировали спектрографом ИСП-28. Количество железа в сожженной навеске определяли по интенсивности спектральных линий на микрофотометре МФ-2 [12].

Кулонометрический метод анализа [13] заключался в окислении «двуваалентного» железа в молекуле ВФ до трехвалентного электрогенерированным бромом, количество израсходованного брома определяли по времени и силе тока электролиза и расчет вели по формуле Фарадея. Чувствительность метода $1,10^{-8}$ моль/л, ошибка $\pm 5\%$.

Солюбилизацию в растворах эмульгатора определяли по методике Мак-Бена для твердых красителей [14]. Для повышения чувствительности метода растворы винилферроцена в эмульгаторах окисляли раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 50%-ной уксусной кислоте. При окислении образуется феррициний-катион, окрашивающий растворы в интенсивный сине-зеленый цвет.

Это позволило определить содержание ВФ в растворах ПАВ концентрацией до 0,001 г/д.л. Концентрацию ВФ в растворах измеряли на фотоколориметре ФЭК-М с желтым светофильтром.

Эмульсионную полимеризацию ВФ проводили в круглодонной колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником, трубкой для продувки системы инертным газом и приспособлением для отбора проб. Колбу помещали в термостат ($70 \pm 0,5^\circ$). По окончании реакции реакционную массу выливали в изопропиловый спирт, выпавший полимер отделяли, дважды промывали спиртом, сушили при 50° в вакууме до постоянного веса. Характеристическую вязкость определяли в бензоле при 25° , температуру плавления – термомеханическим методом и в капилляре. Молекулярный вес рассчитывали по уравнению $[\eta] = 6,64 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,48}$ [16].

Для изучения кинетики процесса из реакционной колбы отбирали пробы каждые 10–15 мин., в которых полимер осаждали спиртом и отделяли фильтрованием. В фильтрате определяли непрореагировавший ВФ потенциометрическим титрованием раствором $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ в ацетонитриле [15]. Чувствительность метода 10^{-3} – 10^{-4} моль/л, точность $\pm 5\%$.

Для изучения процесса формирования и определения размеров латексных частиц применен метод электронной микроскопии. Латексы, разбавленные водой до концентрации 0,003%, наносили на коллоидные подложки и оттеняли платиной под углом 20° .

В табл. 1 приведены значения коллоидной растворимости ВФ в растворах различных эмульгаторов: некалия, сульфонола, проксанола и ОС-20. Из приведенных данных следует, что ВФ солюбилизируется растворами изученных эмульгаторов, причем солюбилизация возрастает с повышением концентрации эмульгатора от 1 до 10%; самая высокая солюбилизация наблюдается в растворах ОС-20, самая низкая – в растворах сульфонола.

При сравнении коллоидной и истинной растворимости ВФ оказалось, что даже самое низкое значение коллоидной растворимости ($0,14 \cdot 10^{-1}$ г/дл в 1%-ном растворе сульфонола) превышает на три порядка величину его истинной растворимости в воде ($0,118 \cdot 10^{-4}$ г/дл).

Полимеризацию ВФ проводили при 70° в присутствии одного из эмульгаторов: некалья, слульфонола, ОС-20, проксанола. Кинетику полимеризации

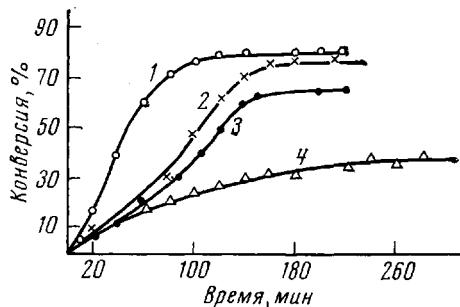


Рис. 1

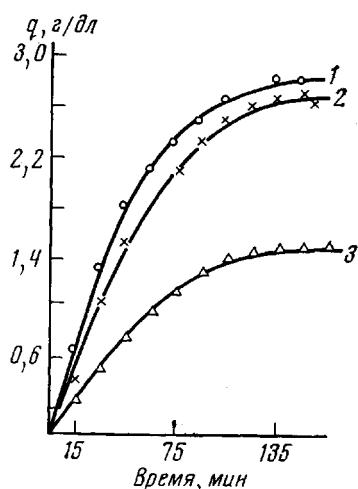


Рис. 2

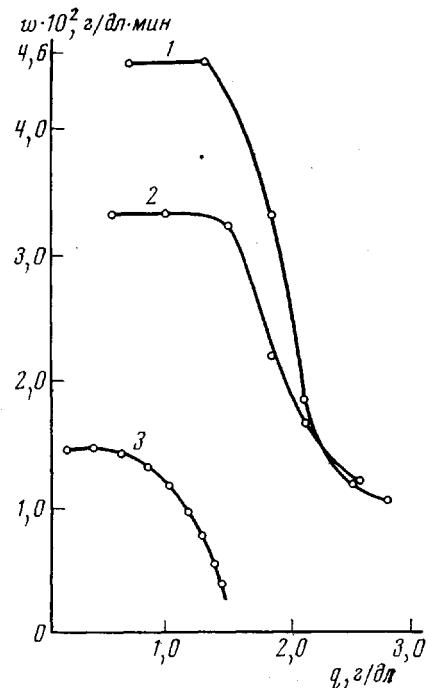


Рис. 3

Рис. 1. Изменение степени конверсии во времени при полимеризации ВФ с различными эмульгаторами (г/дл):

1 — сульфонол, 2 — проксанол, 3 — некаль, 4 — ОС-20; $[C_0]=1,0$; $[ДАК]=0,01$, $[M]=1,0$ при 70°
Рис. 2. Зависимость конверсии q (г полимера/дл водной фазы) от времени при изменении $[M]$ в системе (г/дл):

1 — 0,6; 2 — 4,0; 3 — 2,5; $[ОС-20]=2,5$ и $[ДАК]=0,2$ при 70°

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации w (г/дл водной фазы·мин) от количества образовавшегося полимера q при изменении концентрации мономера в системе (г/дл):

1 — 6,0; 2 — 4,0; 3 — 2,5 при $[ОС-20]=2,5$ и $[ДАК]=0,2$

изучали по убыли ВФ в пробах, отбираемых через 15 мин. в течение 1 часа реакции и каждые 30 мин. в последующие 1,5—2 часа.

На рис. 1 приведены кривые зависимости конверсии от времени и природы эмульгатора. Как видно из рисунка, самая высокая конверсия наблюдается при полимеризации с сульфонолом — 80%, самая низкая — 37% — с эмульгатором ОС-20. Практически для всех опытов реакция заканчивается через 2,5—3 часа, при продолжении процесса выход полимера не увеличивается. Молекулярные веса образующихся полимеров не превышали 20 000.

При сравнении полученных нами данных по эмульсионной полимеризации ВФ с литературными по полимеризации в массе и в растворе

(табл. 2) видно, что при эмульсионной полимеризации процесс сильно ускоряется. Однако при этом наблюдается необычно низкий для эмульсионной полимеризации молекулярный вес образующегося поливинилферроцена. Причиной низкого средневязкостного молекулярного веса может быть высокая скорость передачи цепи на мономер для ВФ, что приводит к образованию сильно разветвленных или частично спищих полимеров [16]. В наших опытах мы также наблюдали образование некоторого количества полимера, нерастворимого в бензole и полностью или частично нерастворимого в ТГФ.

Т а б л и ц а 2

Сравнительные данные о полимеризации ВФ в различных условиях
(инициатор — ДАК)

Полимеризация	Средняя скорость полимеризации, %/час	Конверсия, вес. %	$[\eta] \text{ д.д./г}$ (бензол, 25°)	$M \cdot 10^{-3}$	Литература
В массе	1–2	60–80	—	48±2	[4]
В растворе бензола	3–3,5 *	64,6	0,064	23,2	[16]
В эмульсии	1,5	24,7	—	4–5	[16]
	30–40 **	60–80	0,03–0,08	5–20	Экспериментальные данные этой работы

* При фракционировании образца выделена фракция $M_n = 150\ 000$ и $M_w = 630\ 000$. Молекулярные веса определены гель-хроматографией и осмометрически [16].

** Образцы не фракционированы. Молекулярные веса рассчитаны по характеристической вязкости.

римого в ТГФ. Очевидно, следует исключить существенный вклад полимеризации в каплях мономера, протекающей с той же скоростью, что и в массе.

Способность к солюбилизации, высокая скорость полимеризации в присутствии ионоактивных и неионных эмульгаторов позволяют предположить, что эмульсионная полимеризация ВФ осуществляется не в каплях мономера, а в полимерно-мономерных частицах, образующихся из набухших мицелл. Это подтверждается данными электронной микроскопии, показавшими, что средний диаметр образующихся частиц латекса равен 570 Å.

Скорость полимеризации определяли по тангенсу угла наклона кривой в координатах конверсия — время в определенные моменты времени. Наибольшая скорость наблюдается при полимеризации с сульфонолом, наименьшая — с эмульгатором ОС-20, т. е. обратно их солюбилизирующей способности (табл. 1). Уменьшение больше чем на порядок солюбилизации ВФ в растворах проксанола по сравнению с некалем не приводит к существенному различию в скорости полимеризации в присутствии этих эмульгаторов. Таким образом, корреляция между скоростью процесса с различными эмульгаторами и их солюбилизирующей способностью по отношению к ВФ не наблюдается, в противоположность опубликованным данным для изопрена [9].

Низкую скорость полимеризации в присутствии эмульгатора ОС-20 нельзя объяснить передачей цепи на полиоксиэтиленовую цепь эмульгатора, как это наблюдали в работе [17], так как тот же эффект приводил бы к снижению скорости полимеризации с другим оксиэтилированным эмульгатором — проксанолом. Однако, как видно из рис. 1, скорость полимеризации с проксанолом близка к скорости в присутствии ионоактивных эмульгаторов. Сопоставление скоростей полимеризации в присутствии оксиэтилированных эмульгаторов не позволяет также говорить об уменьшении скорости массопередачи через раздел фаз водный раствор — частица в случае эмульгатора ОС-20 в результате возникновения микрообластей с высокой вязкостью, как это предполагается в работе [18].

Для уточнения закономерностей эмульсионной полимеризации ВФ нами детально исследована кинетика процесса с использованием эмульгатора ОС-20. Выбор этого эмульгатора объясняется наибольшей каллоидной устойчивостью образующегося латекса. Изучалась зависимость скорости полимеризации от содержания в системе мономера, концентрации инициатора и эмульгатора.

Зависимость скорости полимеризации от содержания в системе мономера. Содержание мономера в реакционной системе изменяли от 1,75 до

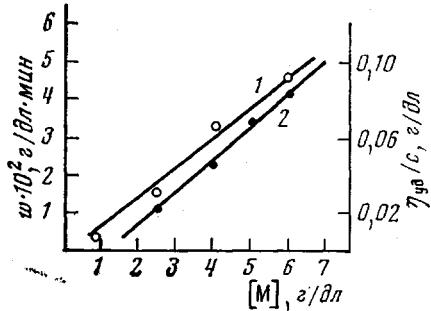


Рис. 4

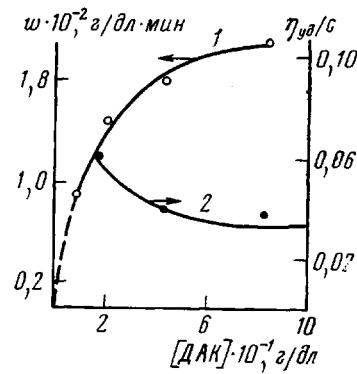


Рис. 6

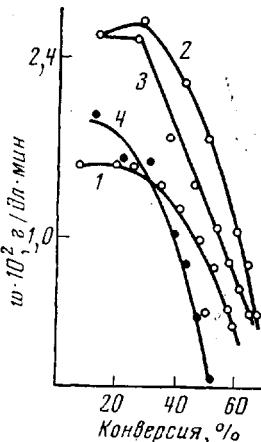


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации (1) и приведенной вязкости (2) (при 25°; $c=0,5$ г/дл в бензоле) от концентрации мономера в системе (г/дл): [ОС-20] = 2,5 и [ДАК] = 0,2 при 70°

Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации w (г/дл водной фазы·мин) от конверсии при концентрации эмульгатора ОС-20 (г/дл): 1 — 2,5; 2 — 5,0; 3 — 7,0; 4 — 10; [M] = 2,5 и [ДАК] = 0,2 при 70°

Рис. 6. Зависимость скорости полимеризации (1) и приведенной вязкости полимера (2) от [ДАК] при [ОС-20] = 2,5 и [M] = 2,5 г/дл

6,0 г/дл водной фазы при постоянной концентрации эмульгатора и инициатора — 2,5 и 0,2 г/дл водной фазы соответственно.

На рис. 2 приведена зависимость конверсии от времени полимеризации, а на рис. 3 — изменение скорости полимеризации с конверсией. Из приведенных данных видно, что с увеличением первоначальной концентрации мономера от 1,75 до 6,0 г/дл количество образовавшегося полимера через 2,5 часа после начала полимеризации возрастает от 1,42 до 2,8 г/дл. В изученном интервале концентрации ВФ стационарный период, соответствующий максимальной скорости, наблюдается в начале процесса, затем скорость резко снижается уже при небольшом содержании полимера в системе (0,6—1,3 г/дл). На рис. 4 представлены зависимости максимальной скорости полимеризации ВФ и приведенной вязкости полимера от содержания мономера в системе. Симбатное увеличение скорости и приведенной вязкости, характерное для эмульсионной полимеризации, в данном случае, вероятно, можно объяснить увеличением концентрации мономера и полимерно-мономерных частицах.

Зависимость скорости полимеризации от концентрации эмульгатора. Концентрацию эмульгатора изменяли от 2,5 до 10 г/дл при постоянной концентрации инициатора и ВФ ($c=0,2$ и $2,5$ г/дл соответственно). На рис. 5 представлена зависимость скорости от конверсии, определенная как указано выше. Видно, что оптимальная концентрация эмульгатора ОС-20 равна 5,0 г/дл. В исследованном интервале концентраций эмульгатора наблюдается тот же характер зависимости скорости от конверсии, что и в приведен-

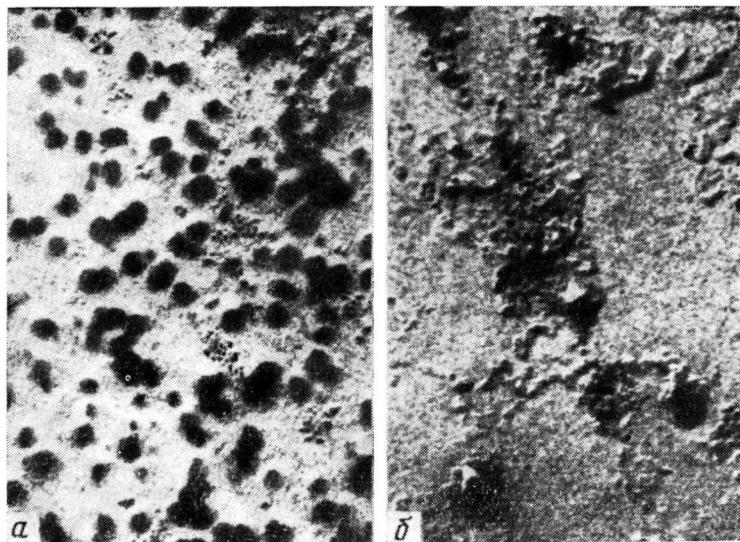


Рис. 7. Электронные микрофотографии частиц латекса при конверсии 34,4 (а) и 68% (б) и условиях полимеризации: $[M]=2,5$; $[ОС-20]=2,5$; $[ДАК]=0,2$ г/дл ($\times 30\,000$), 70°

ных выше опытах по изучению влиянию концентрации мономера: скорость быстро достигает максимального значения и уже при конверсии 10–30% резко падает.

Зависимость скорости полимеризации от концентрации ДАК (0,08–0,8 г/дл). Как видно из рис. 6, скорость полимеризации растет с ростом концентрации ДАК, а молекулярный вес при этом падает. Порядок реакции по инициатору, определенный по тангенсу угла наклона прямой скорость – концентрация в логарифмических координатах составляет 0,4, т. е. близок к порядку реакции по инициатору эмульсионной полимеризации для маслорастворимых инициаторов [19] $w=k[I]^{0,5}[E][M]^0([I]-\text{концентрация инициатора}, [M]-\text{мономера и } [E]-\text{эмульгатора})$.

Из полученных экспериментальных данных следует, что кинетические зависимости при эмульсионной полимеризации ВФ в присутствии различных эмульгаторов отличаются от аналогичных зависимостей при полимеризации модельного мономера для этого процесса – стирола. При полимеризации с анионактивными эмульгаторами и проксанолом отсутствует участок постоянной скорости. При полимеризации с эмульгатором ОС-20 в начале процесса можно наблюдать такой участок (рис. 3, 5), однако резкое падение скорости при неглубоких конверсиях, соответствующих незначительной концентрации полимера (рис. 3, 5), является характерной чертой эмульсионной полимеризации ВФ.

Исследование методом электронной микроскопии латексов при различных конверсиях показало, что в начале процесса образуются мелкие частицы (от 40–50 Å и выше (рис. 7, а)). Такие частицы характеризуются низкой агрегативной устойчивостью и флокулируют. При дальнейшей полимеризации (рис. 7, б) наблюдается интенсивная флокуляция частиц за счет

агломерации мелких частиц с более крупными, что может быть причиной резкого уменьшения скорости на неглубоких степенях конверсии.

Данные о распределении частиц поливинилфераценового латекса по диаметру при конверсии 34,4% (число измеренных частиц более 600) представлены на рис. 8. Как следует из приведенных данных, латексы содержат наряду с высокодисперсной (50 \AA) более грубодисперсную фракцию ($900-1000 \text{ \AA}$), образующуюся в результате флокуляции.

Средний диаметр частиц при указанной конверсии, вычисленный по формуле $d_n = (\Sigma n d^3 / \Sigma n)^{1/3} = 570 \text{ \AA}$.

При достижении в частицах определенной концентрации полимера эффективность стабилизации их адсорбционными слоями эмульгатора падает независимо от природы и концентрации последнего. Возможно, это связано с высокой температурой стеклования ($150-230^\circ$) очень жесткоцепного полимера и диффузионными ограничениями, препятствующими поддержанию постоянной концентрации мономера в объеме частиц, что приводит к их неправильной (нешарообразной) форме (рис. 7, б).

Необычную зависимость скорости от основных параметров процесса (концентрации мономера и эмульгатора) можно интерпретировать следующим образом. Прямая зависимость скорости от концентрации мономера в системе (рис. 3) при данной концентрации эмульгатора, очевидно, связана с соответствующим изменением концентрации мономера в частицах, так как число частиц при этом остается постоянным. Это подтверждает и симбатное увеличение молекулярного веса полимера (рис. 4).

Аналогичную зависимость скорости от концентрации мономера наблюдал Мур [6] при исследовании полимеризации винилстеарата в присутствии оксиэтилированного изооктилфенола (инициатор — персульфат калия). Аномальное поведение винилстеарата автор объяснил низкой растворимостью его в воде (см. выше) и, следовательно, низкой скоростью диффузии его из капель в полимерно-мономерные частицы через водную фазу. По предложенному им механизму влияние концентрации мономера в системе можно объяснить тем, что кроме диффузии обмен мономером осуществляется при столкновении капель его с полимерно-мономерными частицами, поэтому с увеличением числа капель мономера увеличивается число таких столкновений и соответственно происходит обогащение частиц мономером. Другим возможным объяснением является увеличение концентрации мономера в водной фазе, благодаря увеличению общей поверхности мономерных капель.

Экстремальная зависимость скорости от концентрации эмульгатора, аналогичная наблюдавшейся в той же работе [6], по-видимому, также связана с низкой растворимостью ВФ в воде: полимеризация начинается в мицелях эмульгатора и при достаточно низкой концентрации эмульгатора скорость полимеризации растет симбатно с ее увеличением (увеличением числа мест полимеризации). Вероятно, в этом интервале концентраций соотношение мономера и эмульгатора достаточно, чтобы обеспечить равновесную концентрацию мономера в частицах. При дальнейшем увеличении концентрации эмульгатора число и общая поверхность полимерно-мономерных частиц возрастают, ввиду чего, при данной концентрации свободного мономера в водной фазе, последнего становится недостаточно для поддержания равновесной концентрации в частице, что приводит к падению скорости.

Ввиду резкого снижения скорости процесса при достижении определен-

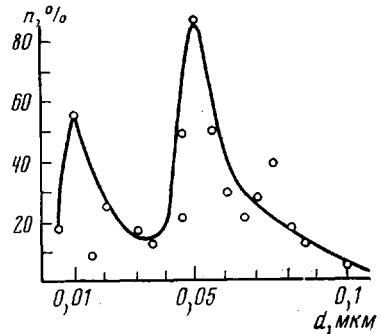


Рис. 8. Распределение числа частиц латекса n по диаметру d

ной концентрации полимера и уменьшения максимальной конверсии с увеличением исходной концентрации мономера, метод эмульсионной полимеризации ВФ может быть эффективно применен только в разбавленных (по отношению к мономеру) системах.

Поступила в редакцию
15 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. A. H. Несмеянов, Э. Г. Переялова, Успехи химии, 27, 3, 1958.
2. E. W. Neuse, H. Rosenberg, J. Macromolec. Sci., C4, 1, 1970.
3. F. S. Arimoto, A. C. Haven, Jr., J. Amer. Chem. Soc., 77, 6295, 1955.
4. J. H. Chen, M. Fernandes-Regojo, H. S. Cassidy, J. Polymer Sci., 40, 433, 1959.
5. C. U. Pittman, Jr., J. C. Lai, T. Rounsfell, J. Polymer Sci., 9, A-1, 651, 1971.
6. D. E. Moore, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2665, 1967.
7. F. A. Bovey, J. M. Kolthoff, J. Polymer Sci., 5, 487, 1950.
8. W. D. Harkins, J. Amer. Chem. Soc., 69, 1478, 1947.
9. А. И. Юрженко, Ж. общ. химии, 16, 1171, 1946.
10. M. D. Rausch, A. Siegal, J. Organomet. Chem., 11, 317, 1968.
11. А. И. Юрженко, Р. В. Кучер, Докл. АН СССР, 85, 1337, 1952.
12. Н. А. Градскова, Е. А. Бондаревская, А. Б. Терентьев, Ж. аналит. химии, 28, 1846, 1973.
13. Т. И. Кириллова, Диссертация, 1971.
14. J. W. McBain, K. Johnstone, J. Amer. Chem. Soc., 66, 9, 1944.
15. B. Kratochvil, F. Quirk, Analyt. Chem., 42, 492, 1970.
16. J. Sasaki, L. L. Walker, E. L. Hurst, C. U. Pittman, Jr., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 11, 1213, 1973.
17. S. Okamura, T. Motojama, J. Polymer Sci., 58, 221, 1962.
18. B. W. Brooks, Brit. Polymer. J., 2, 197, 1970; 3, 269, 1971.
19. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул (Сб. докладов), «Наука», 1968, стр. 5.