

УДК 541(64+8):532.77:547.538.141

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА
И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
КАТИОНАКТИВНЫХ ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНИЕВЫХ
ЭМУЛЬГАТОРОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ рН**

***Мурачев В. Б., Булай А. Х., Терганова М. В.,
Левина А. Г., Маргаритова М. Ф.***

Проведено исследование влияния рН среды на полимеризацию стирола и метилметакрилата в водных растворах полимерного винилпиридиниевого эмульгатора. Отмечено, что в щелочных средах значительно ускоряется полимеризация метилметакрилата за счет активированного псевдооснованиями распада перекиси бензоила. Полимеризация стирола резко замедляется в щелочных и кислых средах. Кинетические данные и результаты конфигурационного анализа позволили сделать вывод о матричном влиянии макромолекул полимера на полимеризацию.

Известно [1–3], что при использовании катионактивных гетероциклических эмульгаторов возможно проведение эмульсионной полимеризации некоторых мономеров в щелочных средах с более высокими скоростями по сравнению с процессом в нейтральных средах. Ранее нами было показано [4, 5], что полимеризация в присутствии полимерных винилпиридиниевых эмульгаторов имеет ряд особенностей в кинетике процесса и в механизме формирования латексных частиц. Представляло интерес выяснить влияние полимерной структуры эмульгатора на полимеризацию при различных рН.

Полимерный эмульгатор (ПЭМ) синтезировали спонтанной полимеризацией 4-винилпиридина в присутствии смеси бромистого бутила и бромистого нонила [5].

Стирол и метилметакрилат (ММА) взвешивали с 20%-ным KOH, сушили над CaCl_2 перегоняли под вакуумом. Отбирали фракции: стирол – т. кип. 49–50°/18 тор, MMA – т. кип. 36°/65 тор. pH измеряли на pH-метре ЛПМ-60М, в качестве электрода сравнения использовали ЭВЛ-1М, измерительный электрод – ЭСЛ-41Г-05. Электронные спектры поглощения снимали на спектрофотометре СФ-4А. Вискозиметрические исследования растворов ПЭМ проводили в вискозиметре Уббелоде при 30±1°.

Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом отсутствие кислорода воздуха. Инициатор – перекись бензоила (ПБ) с содержанием активных перекисных групп 99,0–99,5%.

ПМР-спектры ПММА регистрировали на приборе S-60-HL («Jeol», Япония). Для получения образцов полимер высаживали из латексов метанолом, дважды переосаждали метанолом из бензольных растворов и сушили под вакуумом. Хлороформ, используемый в качестве растворителя, предварительно отмывали водой от метанола, сушили над CaCl_2 и перегоняли. Расчет конфигурационного состава ПММА проводили по методике [6].

Навески ПЭМ вводили в растворы HCl или NaOH с определенным значением pH. Полученные растворы использовали через сутки после приготовления. Предварительно было показано, что в дальнейшем значения pH практически не меняются.

Ниже приведено изменение pH растворов HCl или NaOH после добавления 2% ПЭМ.

pH исходного раствора	0,61	1,28	2,10	2,88	3,76	5,12	5,42	6,34
pH раствора ПЭМ	0,90	1,34	2,11	2,87	3,82	5,14	5,42	6,35
pH исходного раствора	7,02	7,87	8,02	10,79	11,85	12,75	13,20	
pH раствора ПЭМ	6,35	6,87	7,38	8,08	10,98	12,35	12,75	

Как видно, добавление ПЭМ к кислым растворам по существу не влияет на pH, т. е. не происходит химического взаимодействия кислоты с полимерной солью. В то же время введение ПЭМ в щелочные среды приводит к существенному снижению pH, указывая на участие гидроксильных ионов в реакции с макромолекулами эмульгатора. Об этом свидетельствует и появление интенсивной окраски раствора — от буро-зеленой до буроворичневой в зависимости от величины pH. В электронных спектрах поглощения возникают полосы при 395 и 620–640 нм. Появление аналогичных полос в спектрах щелочных растворов ПЭМ, синтезированных на основе 2-винилпиридина, отмечено в работе [7] и отнесено к образованию псевдооснований. Об этом свидетельствуют и данные ПМР [8]. Звенья псевдооснований содержат третичные атомы азота, которые могут ускорять распад перекисных инициаторов [1–3].

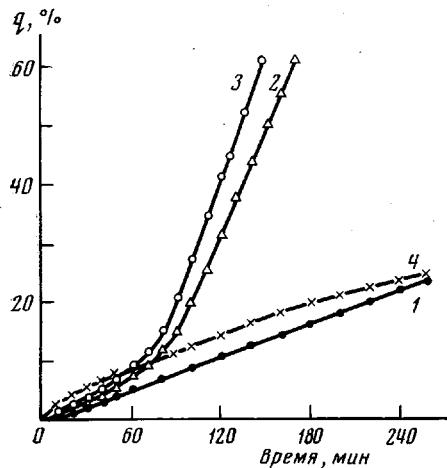


Рис. 1. Изменение конверсии стирола q во времени при различных pH. Здесь и на рис. 2, 3 [ПБ]=5, [ПЭМ]=2%; соотношение фаз=1:2, 60°, pH 1,28 (1), 2,88 (2), 7,02 (3), 12,75 (4)

ванием адсорбционных слоев вследствие пониженной подвижности макромолекул ПЭМ на поверхности раздела фаз [4, 5]. (Скорость полимеризации определяли на участках с постоянной скоростью.) При низких и высоких pH скорость мала и практически не меняется по ходу процесса. Зависимости второго типа характерны для полимеризации стирола в водных растворах гомополимерных винилпиридиниевых солей, не образующих стабильных эмульсий [4].

Наибольшие значения скорости полимеризации стирола достигаются в нейтральных средах (рис. 2). Аналогичный характер имеет зависимость приведенных вязкостей растворов ПЭМ (концентрация 2%) от pH (на оси ординат отложены значения pH, определенные до растворения ПЭМ). Падение вязкости при переходе к сильнощелочным средам связано с тем, что макромолекулы ПЭМ сворачиваются в более компактные клубки за счет повышения ионной силы раствора, что типично для полиэлектролитов [9]. В щелочных средах, вероятно, действует и дополнительный фактор: снижение энергии взаимодействия между звеньями макромолекул и растворителем — водой при превращении четвертичных групп в менее полярные псевдооснования, что также должно усиливать тенденцию макромолекул ПЭМ к скручиванию.

На рис. 3 приведены примеры кинетических зависимостей при различных pH для полимеризации MMA. Скорость полимеризации не меняется в исследованном интервале конверсий. Представленные на рис. 2 данные показывают, что при $pH < 11$ скорость процесса слабо зависит от pH, но в сильнощелочных средах полимеризация значительно ускоряется.

Таким образом, влияние pH среды на скорость полимеризации в присутствии поливинилпиридиниевого ПЭМ существенно зависит от полярности мономера. Если в случае MMA кинетика полимеризации определяется в основном химической структурой макромолекул эмульгатора, т. е. при-

существием активирующих псевдоосновных звеньев или их отсутствием то при полимеризации неполярного стирола основную роль играет конформация макромолекул ПЭМ. По-видимому, это связано с тем, что увеличение полярности мономера приводит к повышению площади поверхности латексных частиц, приходящейся на молекулу эмульгатора [10], а в данном случае на звено ПЭМ.

Как показано в ряде работ, при полимеризации MMA в присутствии катионактивных низкомолекулярных эмульгаторов в щелочных средах образуется полимер с повышенным содержанием синдиоструктур по сравнению с полимером, полученным в нейтральных средах [11, 12]. Представлялось интересным выявить влияние полимерной природы эмульгатора

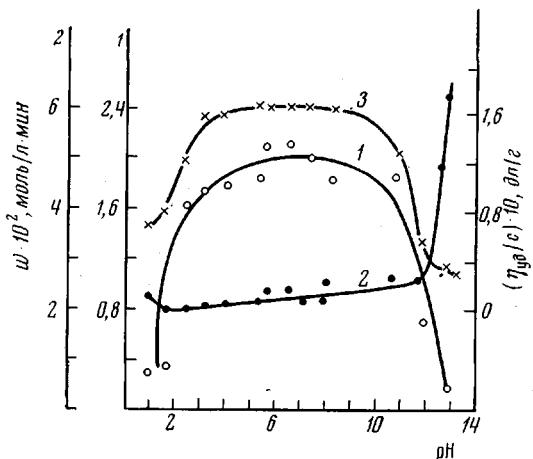


Рис. 2

Рис. 2. Влияние pH среды на скорость полимеризации стирола (1), MMA (2) и приведенную вязкость раствора ПЭМ (3)

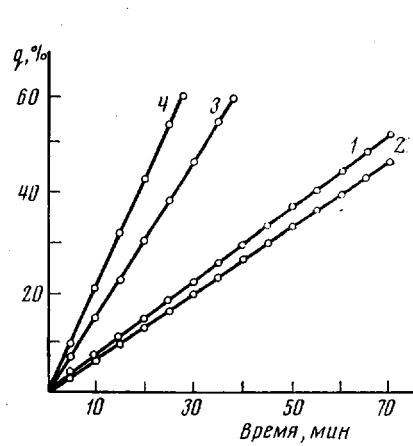


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость конверсии MMA от времени полимеризации при pH=0,61 (1), 8,02 (2), 12,75 (3), 13,20 (4)

ра на микротактичность ПММА. Из приведенных в таблице данных следует, что при проведении процесса в нейтральных средах образуется полимер с повышенным содержанием синдиоструктур по сравнению с ПММА, полученным в отсутствие ПЭМ. Однако у образца, полученного в щелочной среде, содержание синдиотактических триад уменьшается. Это свидетельствует о влиянии ПЭМ на акты роста цепи при полимеризации MMA.

Полученные данные полимеризации стирола и MMA показывают, что этот процесс существенно зависит от состояния молекул ПЭМ, причем важную роль играют как химические изменения в макромолекулах ПЭМ (ускорение полимеризации MMA при активации распада ПБ звеньями псевдооснований), так и их конформационные превращения. В соответствии с этим можно предполагать, что макромолекулы ПЭМ не только стабилизируют эмульсии, но также являются своеобразными матрицами, оп-

Микротекстура образцов ПММА

Условия полимеризации	Триады, %			Диады, %	
	изо	гетеро	синдио	изо	синдио
Без эмульгатора	7	36	57	25	75
[ПЭМ]=2%, pH 6,34	4	28	68	18	82
pH 12,75	9	33	58	25,5	74,5

ределяющими процесс полимеризации. Известно, что взаимодействие матрицы с мономером и растущей цепью может определяться электростатическими силами [13–15], водородными связями [16], донорно-акцепторным взаимодействием [17], а также вандерваальсовыми силами или ковалентными связями [18]. В данном случае, несомненно, важную роль играет гидрофобное взаимодействие между алкильными радикалами макромолекул ПЭМ и молекулами мономера.

В пользу матричного влияния ПЭМ свидетельствуют следующие данные. 1. Влияние конформаций макромолекул ПЭМ на кинетику полимеризации стирола. Подобный эффект наблюдался, например, при полимеризации 4-винилпиридина на поли-*L*-глутаминовой кислоте [13]. 2. Как показано нами ранее [19], скорость полимеризации стирола и 2-винилпиридина в значительной степени зависит от молекулярной массы ПЭМ. Влияние размера матриц отмечено в работе [15]. 3. Воздействие ПЭМ на микроструктуру образующегося ПММА. Воздействие матрицы на конфигурационный состав образующегося полимера наблюдалось при полимеризации метакриловой кислоты на полиэтиленгликоле [20]. В соответствии с этим причиной зависимости конфигурационного состава ПММА от pH среды являются, по нашему мнению, изменения в структуре «матриц» — макромолекул ПЭМ, а не способ продуцирования свободных радикалов.

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

Поступила в редакцию
17 II 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Трубицына, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 7, 1968, 1965; 8, 532, 1966.
2. С. Н. Трубицына, М. Ф. Маргаритова, Х. К. Рузметова, М. А. Аскarov, Высокомолек. соед., Б13, 843, 1971.
3. С. Н. Трубицына, М. Ф. Маргаритова, М. А. Аскarov, Высокомолек. соед., А16, 713, 1974.
4. В. Б. Мурачев, Л. В. Карасева, М. Ф. Маргаритова, Труды МИТХТ, 3, 74, 1973.
5. В. Б. Мурачев, А. Я. Чернихов, М. Ф. Маргаритова, Химия и химич. технол., 18, 116, 1975.
6. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, «Химия», 1966, стр. 263.
7. А. Я. Чернихов, Кандидатская диссертация, Москва, МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1969.
8. А. Я. Чернихов, В. Ф. Андронов, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 45, 239, 1971.
9. Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, «Мир», 1967.
10. В. И. Елисеева, А. В. Зуйков, Б. Я. Калниш, А. И. Василенко, Коллоидн. ж., 37, 152, 1975.
11. С. Н. Трубицына, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 182, 1369, 1968.
12. С. Н. Трубицына, Кандидатская диссертация, Москва, МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1965.
13. В. А. Кабанов, О. В. Каргина, В. А. Петровская, Высокомолек. соед., А13, 348, 1971.
14. О. А. Алексина, Кандидатская диссертация, Москва, МГУ им. М. В. Ломоносова, 1972.
15. E. Tsuchida, Y. Osada, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 559, 1975.
16. E. Osada, A. Д. Антипина, И. М. Паписов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 191, 399, 1970; Ц. М. Недялкова, В. Ю. Барановский, И. М. Паписов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., Б17, 174, 1975.
17. И. М. Паписов, Е. С. Гарина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., Б10, 614, 1969.
18. W. Kern, H. Kaettmerer, Pure Appl. Chem., 15, 421, 1967.
19. В. Б. Мурачев, М. В. Терганова, М. Ф. Маргаритова, Труды МИТХТ, 6, 111, 1976.
20. Е. Осада, Кандидатская диссертация, Москва, МГУ им. М. В. Ломоносова, 1970.