

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (А) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1978

УДК 541.64:547.39

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЭМУЛЬГАТОРА НА ПРОЦЕСС ЭМУЛЬСИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРОВ, ОТЛИЧАЮЩИХСЯ ПО РАСТВОРИМОСТИ В ВОДНОЙ ФАЗЕ

Антонова Л. Ф., Леплянин Г. В., Заев Е. Е.,
Рафиков С. Р.

Изучена кинетика сополимеризации стирола (Ст) и метакриловой кислоты (МАК), мономеров, резко различающихся по растворимости в воде, в присутствии анионактивных, катионактивных эмульгаторов и неионогенного поверхностно-активного вещества ОП-10. Показано, что природа эмульгатора определяет место инициирования, влияет на скорость процесса и свойства сополимеров. Благодаря разделению мономеров по фазам в системе Ст-МАК в зависимости от природы эмульгатора можно получать сополимеры блочного строения (в присутствии анионактивных эмульгаторов додецилсульфата натрия и «Прогресс»), статистического строения (в присутствии катионактивных эмульгаторов хлористого додециламмония и полимерного хлоридрата N,N-диэтиламиноэтилметакрилата) и проводить избирательную полимеризацию одного из мономеров (МАК) в присутствии неионогенного поверхностно-активного вещества (ОП-10).

Природа эмульгатора оказывает существенное влияние на процесс образования высокомолекулярных соединений в эмульсии. В зависимости от природы эмульгатора изменяется общая скорость и другие кинетические закономерности процесса полимеризации, дисперсность образующегося латекса, строение и свойства полимеров. Однако роль эмульгаторов различной природы в эмульсионной полимеризации описана достаточно подробно лишь для полимеризации отдельных мономеров [1-6]. В настоящей работе рассматриваются вопросы влияния природы эмульгатора на процесс эмульсионной сополимеризации мономеров, резко отличающихся по растворимости в воде, на примере сополимеризации стирола (Ст) с метакриловой кислотой (МАК).

Мономеры Ст и МАК очищали по известным методикам [7]. Для полимеризации использовали фракции: Ст с т. кип. 45°/19 тор, n_D 1,5450 и МАК с т. кип. 44,5°/2 тор, n_D 1,4312.

Персульфат калия (ПК) дважды перекристаллизовывали из воды, промывали последовательно метанолом, серным эфиром и сушили в вакууме.

Динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) многократно перекристаллизовывали из абсолютного метилового спирта и сушили в вакууме, т. пл. 103,5°.

Азот очищали от кислорода по известной методике [8].

Додецилсульфат натрия (ДДСН) очищали перекристаллизацией из этилового спирта, а затем из воды и сушили в вакууме при 30° до постоянного веса.

Хлористый додециламмоний (ХДДА) перекристаллизовывали двукратно из раствора ацетона и сушили в вакууме при 60° до постоянного веса.

Полимерный хлоридрат N,N-диэтиламиноэтилметакрилата (ПХГ) получали полимеризацией хлоридрата диэтиламиноэтилметакрилата (0,5 моль/л) при 70° в присутствии ДАК (0,005 моль/л) в этиловом спирте. ПХГ очищали переосаждением из водного раствора в ацетон и сушили в вакууме до постоянного веса при 40°. Молекулярная масса ПХГ, определенная методом светорассеяния в 0,5 н. растворе KCl, составляла 26 000.

Эмульгатор «Прогресс», представляющий собой смесь натриевых солей сернокислых эфиров вторичных спиртов C₆ — C₁₆, дополнительной очистке не подвергали.

Эмульсионную сополимеризацию Ст и МАК проводили по методике, описанной в [9]. Кинетику сополимеризации изучали гравиметрически. Отношение водной (в) и мономерной (м) фаз – 2 : 1.

Характеристическую вязкость сополимеров стирол – метакриловая кислота (1%-ный раствор в диоксане, температура $25 \pm 0,5^\circ$) определяли в видоизмененном вискозиметре типа Уббелоде с висячим уровнем [10].

Состав сополимеров устанавливали с помощью данных элементного анализа на углерод и водород. Данные ИК-спектрального анализа привлекали для качественного суждения о наличии в сополимере карбоксильных групп.

Термомеханические испытания порошкообразных образцов сополимеров (Ст – МАК) проводили на установке с постоянным грузом ($10 \text{ г}/\text{мм}^2$). Скорость нагревания составляла $2,7 \text{ град}/\text{мин}$. Температуры переходов (температуру размягчения T_g и температуру текучести T_f) определяли методом пересечения касательных к начальным участкам перегибов термомеханических кривых, усредняя данные двух – трех определений.

ПМР-спектры регистрировали на спектрометре BS487C «Tesla» (2%-ные растворы в CCl_4 при 60° и рабочей частоте 80 Mc с использованием гексаметилдендиоксана в качестве внутреннего стандарта). ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20.

Распад персульфата калия фиксировали титрованием иодометрическим методом [11]. Скорости реакций распада рассчитывали по начальным участкам кинетических кривых. Приведены средние значения (по 5 опытам) скоростей разложения ПК.

Метилирование сополимеров Ст – МАК проводили путем добавления к порошкообразным сополимерам эфирного раствора диазометана до прекращения выделения азота. Полноту метилирования контролировали с помощью ИК-спектрального анализа по исчезновению в спектрах образцов метилированных сополимеров полосы поглощения $\text{CO} - 1710 \text{ см}^{-1}$.

Как видно из рис. 1, кинетические кривые сополимеризации Ст и МАК в присутствии указанных эмульгаторов (кривые с гель-эффектом в случае ДДСН и «Прогресс», прямые – в случае ХДДА и ПХГ, кривая с насыщением в случае ОП-10) отражают различия в протекании процесса образования макромолекул в системе Ст – МАК в зависимости от природы эмульгатора. Хотя все применяемые эмульгаторы резко увеличивают скорость разложения инициатора $v_{разл}$, различия в протекании процессов сополимеризации Ст – МАК не представляется возможным объяснить влиянием эмульгаторов лишь на скорость распада ПК.

Эмульгатор	вода	ДДСН	«Прогресс»	ОП-10	ПХГ
$v_{разл} \cdot 10^6$, моль/л·сек	0,08	4,07	2,96	2,21	0,31

Очевидно, в случае эмульгаторов одинаковой природы (ДДСН и «Прогресс») можно связать большее значение скорости сополимеризации в присутствии ДДСН с увеличением скорости распада инициатора. В случае же сополимеризации в присутствии эмульгаторов различной природы такого сопоставления провести нельзя. Так, эмульгаторы «Прогресс» и ОП-10 увеличивают скорость распада $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ практически одинаково, но в их присутствии происходят качественно различные процессы: в системе Ст – МАК – «Прогресс» образуются сополимеры Ст – МАК, а в системе Ст – МАК – ОП-10 образуется гомополимер МАК, о чем свидетельствуют данные элементного (С, %: 55,70; 55,75; Н, %: 7,20; 7,17) и ИК-спектрального (отсутствие в ИК-спектре полос поглощения, характерных для стирола) анализов. Эти результаты можно объяснить с точки зрения изменения места инициирования в результате взаимодействия «эмульгатор – инициатор».

Известно [12], в мицеллы, образованные неионогенными поверхностно-активными веществами, ни первичные радикалы SO_4^{2-} , ни продукты их взаимодействия со средой (радикалы OH^- и др.) не проникают вследствие трудности диффузии, создаваемой оболочкой мицеллы. Вероятно, именно по этой причине в присутствии ОП-10 происходит гомополимеризация МАК, находящейся в водной фазе, поскольку оболочка мицеллы препятствует проникновению внутрь нее не только первичных радикалов SO_4^{2-} , но и макрорадикалов МАК. Кинетически этот процесс выражается кривой с насыщением (рис. 1, кривая 5). Предельная конверсия определяется содержанием МАК в исходной смеси (15 мол. %).

При использовании инициатора, растворимого в углеводородной фазе (ДАК), в присутствии ОП-10 получен истинный сополимер Ст – МАК статистического строения. По данным элементного анализа, продукт содержит 87,90% и 7,60% Н, что соответствует составу Ст:МАК=85:15, в ИК-спектре продукта наблюдаются полосы поглощения, характерные для Ст – 770–730, 710–690 cm^{-1} (бензольное кольцо с пятью смежными атомами водорода), и полоса поглощения, характерная для МАК – 1710 cm^{-1} .

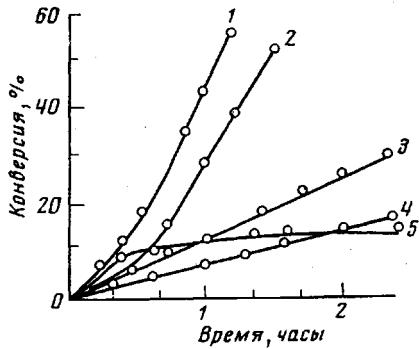


Рис. 1

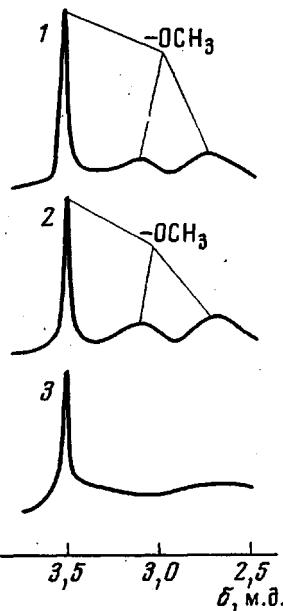


Рис. 2

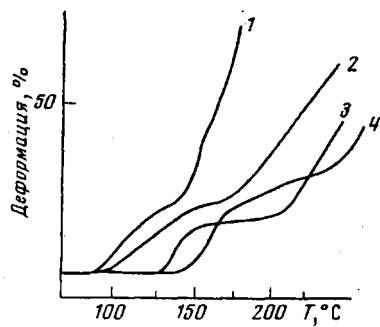


Рис. 3

Рис. 1. Кинетические кривые сополимеризации Ст (M_1) и МАК (M_2) в присутствии эмульгаторов различной природы и инициатора $K_2S_2O_8$:

1 – ДДСН, 2 – «Прогресс», 3 – ПХГ, 4 – ХДДА, 5 – ОП-10; Ст : МАК = 85 : 15, эмульгаторы 3,7 вес.% к $\Sigma(M_1+M_2)$, ДДСН = 0,1 вес.% к $\Sigma(M_1+M_2)$, в : м = 2 : 1, $K_2S_2O_8$ = 0,2 вес.% к $\Sigma(M_1+M_2)$, 60°

Рис. 2. ПМР-спектры метилированных образцов сополимеров Ст – МАК, полученных сополимеризацией в массе (1), эмульсионной сополимеризацией в присутствии ХДДА (2) и ДДСН (3), Ст : МАК = 85 : 15

Рис. 3. Термомеханические кривые сополимеров Ст – МАК – метакрилат натрия, полученных в присутствии различных эмульгаторов. Ст : МАК = 85 : 15, в : м = 2 : 1, 60°, $[K_2S_2O_8] = 0,2\%$ к $\Sigma(M_1+M_2)$, концентрация эмульгаторов 3,7% к $\Sigma(M_1+M_2)$:

1 – без нейтрализации, 2 – «Прогресс», 3 – ХДДА, 4 – ПХГ. Степень нейтрализации МАК = 30% (2–4)

Как видно из рис. 1, скорость сополимеризации в присутствии анионактивных эмульгаторов (кривые 1, 2) значительно выше, чем в присутствии катионактивных (кривые 3, 4). Различие в кинетике сополимеризации в присутствии анионактивных эмульгаторов и катионактивных при инициировании $K_2S_2O_8$ определяется в основном знаком заряда поверхности мицелл. В случае анионактивных эмульгаторов, несмотря на одинаковый знак заряда инициирующих анион-радикалов SO_4^{2-} и поверхности мицелл, SO_4^{2-} проникают в мицеллу [13]. Кроме того, в мицеллы могут проникать OH^- и радикалы ПМАК. В результате инициирования радикалами ПМАК в такой системе могут получаться сополимеры, состоя-

щие из блоков ПМАК, образованных в водной фазе, и блоков статистического сополимера Ст – МАК, образованного в мицеллах.

В случае катионактивных эмульгаторов инициирующие анион-радикалы локализуются на поверхности мицелл у катионных групп эмульгаторов за счет электростатического взаимодействия. Такое взаимодействие может привести к возрастанию скорости обрыва на первичных радикалах. Косвенным доказательством этого является низкое значение характеристической вязкости сополимеров Ст – МАК, полученных в присутствии ХДДА ($[\eta]=0,93 \text{ дL/g}$). Кроме того, при эквимольном соотношении $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и ХДДА происходит выпадение осадка, нерастворимого в воде. Элементный анализ осадка показал, что продукт взаимодействия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и ХДДА содержит (вес. %): С – 50,70; 50,72; Н – 9,87; 9,83; N – 7,80; 7,78; S – 11,21; 11,22; хлор отсутствует. Рассчитывая по этим данным состав продукта реакции, было найдено, что состав его соответствует формуле $(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N})_2\text{S}_2\text{O}_8$, т. е. происходит обменное взаимодействие ПК и ХДДА с образованием персульфата додециламмония. Такое взаимодействие приводит к выведению эмульгатора из сферы мицеллообразования, а инициатора – из сферы инициирования, что и является, очевидно, причиной низкой скорости процесса сополимеризации Ст и МАК в присутствии ХДДА.

В присутствии полимерного катионактивного эмульгатора скорость процесса больше, чем в случае ХДДА (рис. 1, кривая 3); характеристическая вязкость сополимеров увеличивается в 3 раза по сравнению с характеристической вязкостью сополимеров Ст – МАК, полученных в присутствии ХДДА. Такая разница в протекании процесса в присутствии низкомолекулярного ХДДА и ПХГ обусловлена, возможно, своеобразием структур, создаваемых низкомолекулярным и полимерным эмульгаторами. ПХГ не образует с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ нерастворимого в воде соединения. Взаимодействие в системе ПХГ – $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, как было показано в [14], заключается в образовании переходного комплекса персульфат-аниона с аминогруппой, который стабилизируется из-за электростатического притяжения соседней катионной группой.

Развитие процесса инициирования на поверхности мицелл, образованных катионактивными эмульгаторами, вследствие фиксирования персульфат-анионов на этой поверхности должно приводить к образованию сополимеров преимущественно статистического строения.

Образование сополимеров Ст – МАК различной структуры в зависимости от природы эмульгатора в присутствии ПК подтверждено исследованиями ПМР-спектров метилированных образцов сополимеров, полученных в присутствии ДДСН и ХДДА и сополимеризацией в массе (инициатор ДАК). Действительно, строение сополимеров зависит от природы эмульгатора. Так, в случае метилированных образцов сополимеров, полученных в массе и эмульсионной сополимеризацией в присутствии ХДДА, наблюдается наличие трех сигналов протонов – OCH_3 -групп, что по литературным данным [15, 16] характерно для сополимеров статистического строения (рис. 2, спектры 1, 2). Для метилированных образцов сополимеров, полученных в присутствии анионактивного эмульгатора, наблюдается один сигнал протонов – OCH_3 -групп, что характерно [15, 16] для сополимеров блочного строения (рис. 2, спектр 3).

Получая сополимеры с различным распределением звеньев в макромолекуле, можно изменять их термомеханические свойства. Так, у иономеров, полученных в присутствии анионактивных эмульгаторов, увеличивается лишь T_g по сравнению с карбоксилсодержащим сополимером, а у полученных в присутствии катионактивных – как T_g , так и T_t (рис. 3).

Таким образом, влияние природы эмульгатора на эмульсионную сополимеризацию Ст и МАК определяется характером поверхности мицелл, образованных эмульгаторами. В случае неионогенных эмульгаторов мицеллы создают барьер, препятствующий проникновению свободных радикалов в мицеллу, что и определяет избирательную полимеризацию водо-

растворимого мономера. Ионогенные эмульгаторы, имеющие одинаковый заряд с инициирующим радикалом, способны образовывать сополимеры, состоящие из блоков МАК и блоков статистического сополимера Ст – МАК. В случае разноименных зарядов поверхности мицеллы и инициирующего радикала в результате фиксирования инициирующих радикалов на поверхности мицеллы образуются сополимеры преимущественно статистического строения. Используя эмульгаторы различной природы, т. е. изменяя место протекания реакции инициирования при эмульсионной copolymerизации мономеров, резко различающихся по растворимости в воде, в присутствии водорастворимого инициатора можно существенно изменять скорость процесса, проводить избирательную полимеризацию одного из мономеров, получать сополимеры заданного строения.

Институт химии Башкирского
филиала АН СССР

Поступила в редакцию
11 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Трубицына, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 166, 381, 1966.
2. J. Snýparek, Chem. průmysl., 23, 469, 1973.
3. U. Sollberger, Chimia, 21, 349, 1937.
4. A. M. Юрженко, Ж. общ. химии, 16, 1171, 1946.
5. А. М. Юрженко, Н. Я. Вильшанская, В. А. Вильшанский, Н. Н. Кириченко, М. И. Бурыченко, Успехи коллоидной химии, «Химия», 1973, стр. 278.
6. В. И. Елисеева, А. Мамадалиев, А. В. Зуйков, Высокомолек. соед., А18, 1141, 1976.
7. А. Л. Уорд, У. Дж. Робертс, Сб. Мономеры, т. 2, Изд-во иностр. лит., 1953, стр. 165; Дж. Т. Кларк, Там же, стр. 5.
8. П. И. Воскресенский, Техника лабораторных работ, «Химия», 1964, стр. 363.
9. Л. Ф. Антонова, И. А. Ионова, Г. В. Леплянин, С. Р. Рафиков, ВИНИТИ, Деп. № 3026-75, 1975.
10. С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 1, 1558, 1959.
11. А. П. Кречков, Основы аналитической химии, т. 2, «Химия», 1970, стр. 232.
12. S. C. Wallage, J. K. Thomas, Radiation. Res., 54, 49, 1973.
13. В. И. Луховицкий, Высокомолек. соед., А15, 715, 1973.
14. Л. Ф. Антонова, Э. И. Аблязимов, Высокомолек. соед., А14, 881, 1972.
15. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, «Химия», 1966, стр. 209.
16. Ф. А. Бози, ЯМР высокого разрешения макромолекул, «Химия», 1977, стр. 226.

INFLUENCE OF THE EMULSIFIER NATURE ON THE EMULSION COPOLYMERIZATION OF MONOMERS WITH DIFFERENT SOLUBILITY IN THE AQUEOUS PHASE

Antonova L. F., Leplyanin G. V., Zaev E. E., Rafikov S. R.

Summary

A study has been made of the kinetics of copolymerization of styrene with methacrylic acid (MA) – monomers differing drastically in their solubility in water in the presence of anionic, cationic and nonionic emulsifiers. It has been found that the emulsifier nature defines the initiation site, affects the process rate and the properties of copolymers. Due to the phase separation of monomers in the system styrene – MA, it is possible by using emulsifiers of different nature, to obtain block copolymers (in the presence of anionic emulsifiers), copolymers of random structure (in the presence of cationic emulsifiers) and to carry out selective polymerization of one of the monomers (MA) in the presence of a nonionic surfactant.