

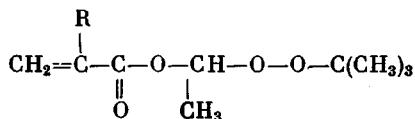
УДК 541(64+127):547.39

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ  
ЭМУЛЬСИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТИЛАКРИЛАТА  
С МЕТАКРИЛОВЫМ ЭФИРОМ  
 $\alpha$ -ОКСИЭТИЛ-*тет*-БУТИЛПЕРЕКИСИ**

*Павлюченко В.Н., Алексеева З.М., Иванчев С.С.*

Исследована эмульсионная сополимеризация бутилакрилата с метакриловым эфиром  $\alpha$ -оксиэтил-*тет*-бутилперекиси под влиянием инициирующей системы персульфат калия – метабисульфит натрия в присутствии стабилизатора эмульсии – волгоната. Установлено, что скорость сополимеризации в области малых концентраций эмульгатора не зависит от его концентрации, при больших концентрациях порядок реакции по эмульгатору равен 0.4. Определены порядки реакции по персульфату калия и метабисульфиту натрия, равные соответственно 1 и 3, 6. Показано, что зависимость скорости реакции от соотношения сомономеров имеет экстремальный характер и объясняется преобладанием процессов флокуляции частиц над процессами их генерирования при повышенных концентрациях  $\alpha$ -оксиэтил-*тет*-бутилперекиси, что ведет к снижению общей скорости сополимеризации. Выявлена особенность сополимеризации указанных мономеров, заключающаяся в участии  $\alpha$ -оксиэтил-*тет*-бутилперекиси в реакции инициирования как компонента инициирующей системы.

В ряде работ [1–4] показана перспективность использования перекисных мономеров, в частности  $\alpha$ -алкилакриловых эфиров  $\alpha$ -оксиэтил-*тет*-бутилперекиси



для синтеза реакционноспособных сополимеров. Подобные сополимеры можно использовать в качестве самоструктурирующихся каучуков или для получения привитых сополимеров [2]. Так, сополимеры бутилакрилата и метакрилового эфира  $\alpha$ -оксиэтил-*тет*-бутилперекиси (МЭБ) предложено использовать для получения ударопрочных привитых сополимеров типа АБС-пластиков, отличающихся повышенной атмосферостойкостью [3, 4].

В работах [2, 5] рассмотрены некоторые кинетические закономерности сополимеризации ряда  $\alpha$ -алкилакриловых эфиров  $\alpha$ -оксиэтил-*тет*-бутилперекиси со стиролом и бутилакрилатом в растворителе. Большой практический интерес, однако, представляет проведение сополимеризации перекисьсодержащих мономеров с виниловыми соединениями эмульсионным методом. Осуществление процесса в водных эмульсиях расширяет возможности применения окислительно-восстановительных инициирующих систем, что обеспечивает проведение сополимеризации при пониженных температурах; это особенно важно при работе с реакционноспособными мономерами, содержащими функциональные группы перекисного типа. Однако к настоящему времени эмульсионная сополимеризация

Рис. 1. Кривые накопления сополимера (1, 3, 5) и изменения числа латексных частиц ( $N$ ) во времени (2, 4, 6) при соотношениях бутилакрилат : МЭБ = 93,4 : 6,6 (1, 2), 89,9 : 10,1 (3, 4) и 98,1 : 1,9 мол. % (5, 6). [ПК] = 5,4 · 10<sup>-3</sup> моль/л, [МН] = 3,2 · 10<sup>-3</sup> моль/л. Здесь и на рис. 2–4 [эмulsionатор] = 1,6 % от массы мономеров

Рис. 2. Зависимости скорости сополимеризации (1) и числа образующихся частиц (2) от состава мономерной смеси (а) и от концентрации эмульгатора (ЭМ) (б). [ПК] = 5,4 · 10<sup>-3</sup> (а, б); [МН] = 3,2 · 10<sup>-3</sup> (а); 2,9 · 10<sup>-3</sup> моль/л (б)

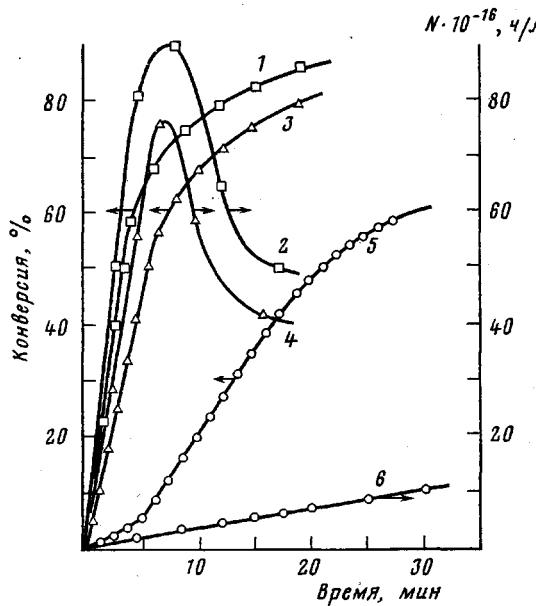


Рис. 1

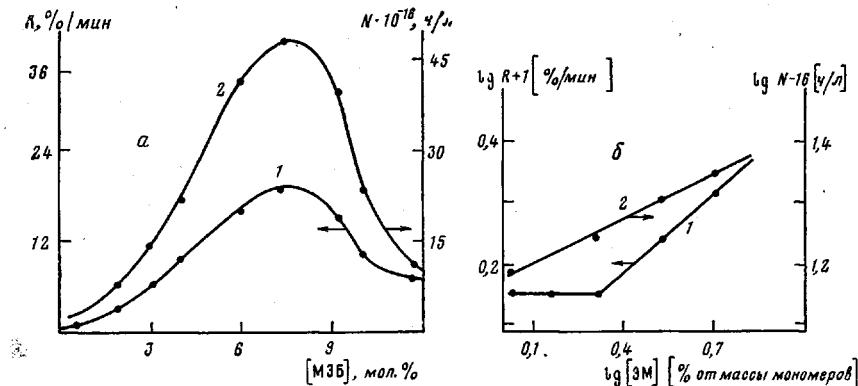


Рис. 2

$\alpha$ -алкилакриловых эфиров  $\alpha$ -оксиэтил-трет-бутилперекиси с виниловыми соединениями практически не изучена.

Настоящая работа посвящена исследованию эмульсионной сополимеризации бутилакрилата и МЭБ под влиянием инициирующей системы персульфат калия (ПК) — метабисульфит натрия (МН). Выбор мономеров обусловлен возможностью получения на их основе самоструктурирующихся бутилакрилатных каучуков, отличающихся повышенной атмосферостойкостью, маслостойкостью и устойчивостью к действию озона.

Кинетику сополимеризации исследовали в основном при малых концентрациях МЭБ, учитывая, что для придания реакционной способности каучуку достаточно в его макромолекулу ввести несколько перекисных групп.

Эмульсионную сополимеризацию бутилакрилата и МЭБ под влиянием инициирующей системы ПК — МН проводили при 20±0,1° при весовом соотношении мономеров: вода=0,4. В качестве эмульгатора использовали смесь натриевых солей алкилсульфоновых кислот C<sub>12</sub>—C<sub>18</sub> (ГОСТ 15034-69). Для поддержания постоянного значения pH среды (9,3) в водную фазу вводили тетраборат натрия (8,57·10<sup>-3</sup> моль/л водной фазы). Бутилакрилат (ТУ 601-891-74) отмывали от ингибитора 5%-ным раствором едкого натра и перегоняли при давлении 2,66 кПа, отбирая фракцию, кипя-

щую при 48,6°. Очищенный бутилакрилат имел физико-химические показатели, соответствующие литературным данным.

МЭБ, синтезированный путем взаимодействия *α*-хлорэтил-гет-бутилперекиси и метакриловой кислоты в присутствии триэтиламина, имел следующие характеристики:  $n_D^{20}$  1,4237;  $d_4^{20}$  0,9593, содержание активного кислорода 7,93%, элементный состав: С 59,1 % (вычислено 59,5%), Н 0,090% (вычислено 0,089%). ПК, МН и тетраборат натрия марки х. ч. дополнительной очистке не подвергали.

Кинетику сополимеризации изучали дилатометрическим методом с использованием конструкции дилатометра, позволяющей освобождать реагенты от кислорода воздуха и через самозатягивающуюся резиновую пробку вводить МН. Момент ввода МН считали началом реакции. Для расчета конверсии предварительно определяли коэффициенты контракции для различных составов мономерных смесей при низких конверсиях (до 15%). С помощью полученных коэффициентов контракции конверсию для расчета скорости сополимеризации определяли на начальных участках кинетических кривых, полагая, что состав мономерной смеси при этом практически не изменяется. При малых содержаниях МЭБ (до 1,9 мол.%) коэффициент контракции незначительно отличался от соответствующей величины для бутилакрилата. В этом случае расчет конверсии проводили до высоких степеней превращения мономеров, используя коэффициент контракции бутилакрилата. Коэффициент контракции при содержании в мономерной смеси МЭБ от 0 до 100% изменялся линейно от 0,129 до 0,219.

Для расчета числа частиц в единице объема латекса средний диаметр латексных частиц определяли методом светорассеяния [6].

Кинетика эмульсионной сополимеризации бутилакрилата и МЭБ под влиянием инициирующей системы ПК – МН (как видно из рис. 1 и 2, а) характеризуется рядом особенностей, типичных для эмульсионной полимеризации полярных мономеров, в частности при наличии на кривой конверсия – время линейного участка число частиц изменяется (рис. 1). В зависимости от состава мономерной смеси кинетика изменения числа частиц различна. В системах с малыми концентрациями МЭБ число частиц в ходе реакции непрерывно изменяется. При содержании в мономерной смеси более 6,6 мол.% МЭБ число частиц возрастает только до определенной конверсии, после которой начинается их интенсивная флокуляция.

Наблюдаемая зависимость скорости сополимеризации от содержания в мономерной смеси МЭБ (рис. 2, а) также, по-видимому, связана с особенностями эмульсионной полимеризации полярных мономеров. Скорость эмульсионной сополимеризации на стационарном участке кинетической кривой должна определяться в основном реакциями роста цепи. Реакции обрыва цепи не могут существенно повлиять на кинетику сополимеризации, поскольку число свободных радикалов в отдельной латексной частице мало (обычно в среднем 0,5 или менее вследствие выхода радикалов из частицы). Учитывая относительные активности мономеров бутилакрилата (БА) и МЭБ ( $r_{BA}=0,58\pm 0,14$  и  $r_{MEB}=9,39\pm 1,76$ ) [12]), можно было бы ожидать монотонного увеличения скорости сополимеризации при повышении в системе концентрации МЭБ. Отсутствие монотонного возрастания скорости, по-видимому, связано с тем, что в системах с повышенными концентрациями МЭБ процессы флокуляции частиц на определенных стадиях преобладают над процессами генерирования новых частиц (рис. 1). Это приводит к тому, что в системах с высокими концентрациями МЭБ число частиц, т. е. число реакционных мест, может оказаться ниже, чем в системах с меньшим содержанием МЭБ (рис. 2, а).

Определенное влияние на процессы формирования частиц и на скорость сополимеризации оказывает концентрация эмульгатора. Как видно из рис. 2, б, зависимость скорости сополимеризации от концентрации эмульгатора имеет сложный характер. При относительно невысоких концентрациях эмульгатора скорость практически не зависит от его содержания в системе, что свидетельствует о гомогенном механизме формирования частиц непосредственно в водной фазе. При повышении концентрации эмульгатора увеличивается вероятность возникновения частиц по мицеллярному механизму, при этом порядок скорости сополимеризации по эмульгатору равен 0,4. Число образующих частиц независимо от ме-

ханизма их формирования непрерывно возрастает при увеличении содержания эмульгатора в системе во всем изученном диапазоне концентраций.

На рис. 3 представлены зависимости скорости сополимеризации и числа образующихся частиц от концентрации ПК при фиксированной концентрации МН. Как видно из рис. 3, зависимость скорости сополимеризации от концентрации ПК имеет линейный характер (порядок реакции по ПК близок к 1), тем не менее линейная экстраполяция полученной зависимости к нулевой концентрации ПК дает величину скорости, отлич-

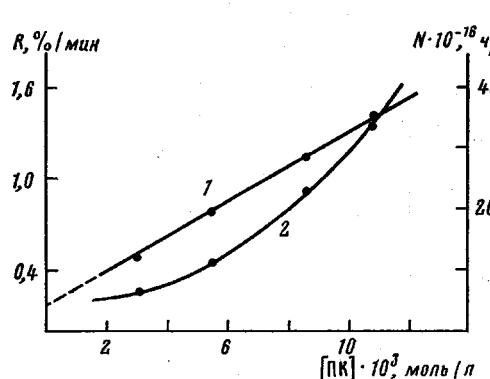


Рис. 3

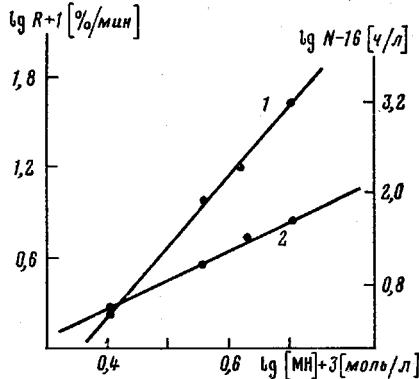


Рис. 4

Рис. 3. Влияние концентрации ПК (в расчете на водную фазу) на скорость сополимеризации (1) и число образующихся частиц (2). БА : МЭБ = 98,1 : 1,9 мол.%,  $[МН] = 2,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л

Рис. 4. Зависимости скорости сополимеризации (1) и числа образующихся частиц (2) от концентрации МН (в расчете на водную фазу) в логарифмических координатах при сополимеризации БА и МЭБ (98,1 : 1,9 мол.%) в отсутствие ПК

ную от нуля ( $0,16\%/\text{мин}$ ). Указанный факт свидетельствует о возможности инициирования в отсутствие ПК за счет взаимодействия МН с МЭБ как с окислителем аналогично схеме, приведенной в работе [7] для персульфата калия. Результаты, представленные на рис. 4, подтверждают вышеупомянутый факт, причем скорость сополимеризации при концентрации МН  $2,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л водной фазы, определенная экспериментально ( $0,16\%/\text{мин}$ ), хорошо совпадает с величиной, вычисленной из рис. 3.

Следует отметить чрезвычайно высокий порядок скорости реакции по МН (5,2). Порядок реакции по МН в системе с участием ПК несколько ниже (3,6). Полученные величины, вероятно, не имеет смысла приписывать какому-либо конкретному механизму химической реакции; скорее всего они обусловлены тем, что МН сильно влияет на число образующихся латексных частиц, которое в свою очередь определяет общее число реакционных зон в полимеризационной системе и, следовательно, скорость реакции. Если число частиц в полученных латексах выразить в виде степенной зависимости

$$N = k[MH]^x,$$

то показатель степени при концентрации МН равен для систем с участием ПК и без него соответственно 4,9 и 3,2.

Более слабая зависимость числа частиц от концентрации МН в системах без ПК, вероятно, обусловлена тем, что в них процессы флокуляции частиц выражены сильнее, чем при инициировании сополимеризации системой ПК – МН. Результаты, приведенные в табл. 1, показывают, что в отсутствие ПК при указанных условиях флокуляция начинает преобладать над процессом генерирования новых частиц при конверсии выше

30%. Интересно отметить, что именно начиная с этой конверсии скорость сополимеризации перестает быть постоянной и быстро снижается. Следует также обратить внимание на тот факт, что флокуляция частиц происходит таким образом, что их общая поверхность после достижения предельной величины (при конверсии 32%) остается практически постоянной и определяется стабилизирующей способностью эмульгатора.

Принимая во внимание возможность инициирования сополимеризации радикалами, образующимися при взаимодействии МН как с ПК, так и с МЭБ, общую скорость реакции можно рассматривать как сумму скоро-

*Таблица 1*

**Изменение числа частиц  $N$  и общей их поверхности  $S$   
в ходе сополимеризации бутилакрилата и МЭБ  
(98,1 : 1,9 мол. %) в отсутствие ПК  
( $[MN] = 2,9 \cdot 10^{-3}$  моль/л, [эмulsionator] = 1,6% от массы  
мономеров)**

Время, мин	Конверсия, %	Средний радиус частиц $r \cdot 10^6$ , см	$N \cdot 10^{-16}$ , частиц/л	$S \cdot 10^{-1}$ , см $^2$ /л
30	16,0	8,0	1,0	0,80
35	21,5	10,0	1,0	1,25
41	25,5	8,0	4,0	3,22
50	32,0	4,7	16,1	4,42
67	42,0	6,5	8,2	4,33
105	53,5	8,4	4,7	4,13
151	63,5	9,1	4,5	4,67
180	77,0	9,2	4,8	5,06

стей процессов, протекающих под влиянием двух инициирующих систем. Путем измерения общей скорости сополимеризации и скорости реакции, протекающей в отсутствие ПК, по разности можно вычислить скорость процесса, обусловленного только радикалами, возникающими при взаимодействии ПК и МН. Как видно из табл. 2, вклад реакции МН — МЭБ при малых концентрациях МН относительно невелик, однако по мере увеличения концентрации последнего быстро возрастает и становится преобладающим при концентрациях МН, превышающих  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Роль реакции МН — МЭБ, естественно, возрастает и при увеличении концентрации МЭБ в мономерной смеси, поскольку при этом одновременно возрастает концентрация МЭБ и в водной фазе (растворимость МЭБ в воде при  $20^\circ$  0,2%), где генерируются свободные радикалы. Взаимодействие МН с МЭБ в масляной фазе практически исключено из-за малой растворимости МН в органической среде. Протекание данной реакции на границе раздела фаз также маловероятно из-за одноименности зарядов мицелл или полимерно-монарных частиц и ионов  $HSO_3^-$ , возникающих при гидролизе МН.

Таким образом, увеличение концентрации МН и МЭБ приводит к повышению вклада реакции МН — МЭБ в инициирование сополимеризации. Общая скорость инициирования по мере увеличения в полимеризационной системе содержания МН и МЭБ также должна возрастать. Однако одновременно с этим, как было показано выше (рис. 2, а, табл. 1), увеличивается роль флокуляционных процессов, что усложняет кинетическую картину. Кроме обычных причин, вызывающих флокуляцию частиц при эмульсионной полимеризации полярных мономеров (быстрое образование частиц, быстрое увеличение их общей поверхности и понижение адсорбционной насыщенности), в системах с участием МЭБ в инициировании сополимеризации действуют и другие факторы.

При возбуждении сополимеризации редокс-системой ПК — МН в стабилизацию образующихся частиц существенный вклад вносят концевые группы  $\sim SO_4^-$  и  $\sim SO_3^-$ , возникающие при инициировании реакции соот-

ветствующими ион-радикалами. В том случае, когда радикалообразование происходит при взаимодействии МН и МЭБ, наряду с ион-радикалами образуются и незаряженные радикалы, которые не в состоянии внести вклад в стабилизацию частиц. По этой причине увеличение скорости взаимодействия МН и МЭБ вызывает усиление процессов флокуляции частиц.

Таким образом, кинетика эмульсионной сополимеризации бутилакрилата и МЭБ определяется, с одной стороны, особенностями эмульсионной

Таблица 2

**Влияние концентрации МН на общую скорость сополимеризации  $R$ , скорость, обусловленную инициированием системой МЭБ – МН  $R_M$  и системой ПК – МН  $R_\Pi$**   
 $([ПК] = 5,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л, [эмульгатор] = 1,6% от массы мономеров)

[МН] · 10 <sup>3</sup> , моль/л	$R$ , %/мин	$R_M$ , %/мин	$R_\Pi$ , %/мин	$R_M/R_\Pi$
2,6	0,79	0,16	0,63	0,254
2,9	1,26	0,30	0,96	0,312
3,3	2,04	0,59	1,45	0,407
4,3	5,25	2,20	3,05	0,720
5,1	10,20	5,75	4,45	1,300
6,0	18,60	13,50	5,10	2,630

полимеризации полярных мономеров, с другой стороны, тем, что МЭБ участвует в реакции не только как мономер, но и как компонент инициирующей системы. Общая скорость сополимеризации определяется двумя факторами, действующими в противоположных направлениях: увеличением скорости инициирования при повышении концентрации МН и МЭБ и одновременным усилием процессов флокуляции частиц, вызывающих снижение числа частиц и, следовательно, скорости реакции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Иванчев С. С., Будтов В. П., Романцова О. Н., Романова О. С., Гуляев В. М., Подосенова Н. Г., Отрадина Г. А. Синтез гребнеобразного полистирола и свойства его разбавленных растворов. – Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 5, с. 1005.
2. Iwantschew S. S., Pawljutschenko W. N. Herstellung, Eigenschaften, Reaktionen und Anwendung der Butylakrylatkautschukwasser – Dispersionen mit funktionellen Gruppen vom Peroxidtyp. – Plaste und Kautschuk, 1979, B. 26, N 6, S. 314.
3. Иванчев С. С., Кудрявцева Т. В., Кириллова Э. И., Емельянова Л. М., Кузнецова С. В., Павлюченко В. Н., Романова О. С., Антонова А. М., Еремина Е. Н., Арефьева В. В. Получение атмосферостойких АБС-сополимеров. – Пласт. массы, 1977, № 9, с. 45.
4. Kudrjatseva T. W., Iwantschew S. S., Kirillova E. J., Emeljanova L. M., Kuznetsova S. W., Pawljutschenko W. N., Romanova O. S., Antonova A. M., Eremina E. N., Arefjeva W. W. Synthesis of weathering-resistant ABS-plastics. – J. Polymer Int. Sci. and Techn., 1978, v. 5, № 2, p. 40.
5. Иванчев С. С., Романцова О. С., Романова О. С. Сополимеризация стирола с ненасыщенными сложными эфирами  $\alpha$ -оксициалкилперекисей. – Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 2401.
6. Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ / Под ред. Неймана Р. Э. М.: Высшая школа, 1972, с. 54.
7. Sorum S. H., Edwards J. O. Some aspects of the oxidation of thiosulfate ion by peroxydisulfate ion. – J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 1204.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
12.V.1980

STUDY OF KINETIC FEATURES OF EMULSION COPOLYMERIZATION  
OF BUTYL ACRYLATE WITH METHACRYLIC ESTER  
OF  $\alpha$ -OXYETHYL-*tert*-BUTYL PEROXIDE

*Pavlyutchenko V. N., Alekseeva Z. M., Ivantchev S. S.*

S u m m a r y

The emulsion copolymerization of butyl acrylate with methacrylic ester of  $\alpha$ -oxyethyl-*tert*-butyl peroxide under the action of initiating system — potassium persulfate (PP)/sodium metabisulfite (SM) in the presence of stabilizer of emulsion has been studied. For small concentration of the emulsifier the independence of the copolymerization rate on the emulsifier concentration was found, while for high concentrations the reaction order toward the emulsifier is equal to 0.4. The reaction order toward PP and SM was found being equal to 1 and 3.6 respectively. The extremal character of the dependence of the reaction rate on the comonomers ratio was shown and explained by the predomination of flocculation of particles comparing with their producing at high concentrations of peroxide resulting in decrease of total rate of copolymerization. The participation of  $\alpha$ -oxyethyl-*tert*-butyl peroxide in the initiation reaction being characteristic for the copolymerization of these monomers was found.