

УДК 541.64:539.2:547(315+39)

**ВЛИЯНИЕ ЭМУЛЬГАТОРА НА МИКРОСТРУКТУРУ
СОПОЛИМЕРОВ
БУТАДИЕНА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ**

*Шапиро Ю. Е., Дозорова Н. П., Миронова Н. М.,
Балыбердина Т. Г.*

Спектроскопией ПМР с релаксационным парамагнитным зондом оценена стабильность мицелл на основе калиевых солей предельных и непредельных жирных кислот. Показано, что стабильность мицелл в эмульсиях уменьшается с изменением длины цепи молекулы эмульгатора и с увеличением ее степени непредельности. Спектроскопией ПМР с парамагнитным сдвигающим реагентом изучена микроструктура сополимеров бутадиена-1,3 с метилметакрилатом, полученных эмульсионной сополимеризацией с применением солей жирных кислот в качестве эмульгаторов. Показано, что стабильность и плотность молекулярной упаковки мицелл эмульгатора влияют на микроструктуру сополимера.

Среди множества вопросов, возникающих при выяснении механизма эмульсионной полимеризации наибольший интерес представляет влияние структуры молекулы эмульгатора и структуры дисперсии на характер роста полимерной цепи и микроструктуру полимера. Литературные данные по рассматриваемому вопросу весьма противоречивы. По мнению одних авторов [1], мицеллы ПАВ только поставляют молекулы эмульгатора для стабилизации латексных частиц, не оказывая влияния на характер роста цепи полимера. Другие авторы [2, 3] считают, что эмульгаторы непосредственно влияют на радикальную полимеризацию. В работе [2] показано, что скорость полимеризации метилметакрилата (ММА) зависит от концентрации эмульгатора в реакционной смеси. В работе [3] рассмотрено влияние дисперсий калиевых солей предельных и непредельных жирных кислот на скорость эмульсионной полимеризации стирола и на распределение полимерно-мономерных частиц по размерам. Показано, например, что с миристатом калия в качестве эмульгатора скорость полимеризации в 10 раз выше, чем с лауратом. Аналогичные результаты получены для скоростей полимеризации бутадиена и винилхлорида [4—6]. Отмечено, что при появлении двойной связи в жирной кислоте, используемой в качестве эмульгатора, скорость полимеризации уменьшается. В работах [6, 7] проведено сравнение микроструктуры ПММА, полученного в эмульсии и в растворе. Авторы показали, что содержание гетеротриад в полимере, полученном в растворе, на 20% больше, чем в полимере, полученном эмульсионной полимеризацией. Все эти факты позволяют сделать вывод о том, что слой ПАВ, покрывающий латексные частицы, активно воздействует на кинетику эмульсионной полимеризации и на микроструктуру получающегося полимера.

Ранее нами было изучено влияние плотности упаковки мицелл ПАВ на микроструктуру сополимера изопрена с акрилонитрилом, полученного эмульсионной сополимеризацией [8—10]. Плотность упаковки мицелл варьировали изменением соотношения алкилсульфоната натрия и абиетата калия в дисперсии. Были обнаружены зависимости триадного состава

и характера роста цепи сополимера от плотности упаковки слоя ПАВ. Однако применяющийся в промышленной рецептуре алкилсульфонат натрия является смесью гомологов, поэтому для него было затруднительно сделать выводы о влиянии длины и степени непредельности гидрофобной части молекулы ПАВ на микроструктуру сополимера. Выяснение этого вопроса явилось целью данной работы. Для этого изучали микроструктуру сополимеров бутадиена с ММА, полученных эмульсионной сополимеризацией с применением калиевых солей жирных кислот в качестве эмульгаторов. Выбранные эмульгаторы отличались друг от друга длиной метиленовой цепи (стеарат C_{17}), пальмитат (C_{15}), миристат (C_{13}) калия) и количеством двойных связей (олеат (1), линолеат (2) и линоленоат (3) калия). Оценку стабильности мицелл эмульгаторов, а также анализ микроструктуры сополимеров проводили спектроскопией ПМР с применением парамагнитных релаксационных и сдвигающих зондов.

Эмульсионную сополимеризацию бутадиена-1,3 с ММА проводили при 50° до конверсии 10–12% по рецепту: бутадиен-1,3 – 53 вес. ч., ММА – 47 вес. ч. (азеотропный состав [11]), эмульгатор – 5 вес. ч., $K_2S_2O_8$ – 0,8 вес. ч., $NaHCO_3$ – 0,8 вес. ч., третододецилмеркаптан – 0,4 вес. ч., вода – 105 вес. ч. (рН 10,6). Полимеры получали без лейканола и в присутствии 0,3 вес. ч. лейканола.

Спектры ПМР записывали на спектрометре BS-487C с рабочей частотой 80 МГц при 50° для дисперсий и при 25° для сополимеров. Дисперсии жирных кислот с концентрацией 0,1 моль/л готовили в D_2O , затем обрабатывали ультразвуком на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-1М до получения гомогенности. В качестве гидрофильного парамагнитного зонда использовали обезвоженный $MnSO_4$, а в качестве гидрофобного – *трист-1,1,1,2,2,3,3,3-гептафтор-7,7-диметил-4,6-октандионат европия* ($Eu(fod)_3$). Химические сдвиги определяли относительно гексаметилдисилоксана. Растворы сополимеров готовили в CCl_4 (концентрация 10 вес.%). Весовое соотношение $Eu(fod)_3$: сополимер=0,7 выбрали оптимальным для наилучшего разделения сигналов от триад.

Для оценки стабильности мицелл ПАВ в водный объем дисперсий вводили катионы Mn^{2+} (10^{-5} моль/л). Катионы Mn^{2+} способны давать динамические комплексы с карбоксильными группами ПАВ, ориентированными в мицеллах в водную фазу. Из-за быстрого уменьшения энергии диполь–дипольного взаимодействия с расстоянием ($\sim r^{-6}$) можно полагать, что релаксация протонов определенных частей молекулы ПАВ происходит только при столкновении гидратированного иона марганца и фрагмента молекулы. В связи с этим представляется возможным определить, входят ли катионы Mn^{2+} в контакт с гидрофильными и гидрофобными частями молекул. Селективное уширение сигналов тех или иных молекулярных фрагментов ПАВ в спектрах ПМР может свидетельствовать о стабильности мицеллы [8, 12].

Критерием стабильности мицелл была выбрана величина приращения разности полуширины сигналов ПМР от $\alpha\text{-CH}_2$ - и CH_3 -групп молекул ПАВ при введении в раствор катионов Mn^{2+} . Эта величина представляется наиболее удобной в качестве критерия, так как, с одной стороны, характеризует различие времен контактирования указанных фрагментов молекул ПАВ с Mn^{2+} , а с другой – стандартизует условия обработки результатов, исключая необходимость сравнения абсолютной полуширины одних и тех же сигналов в спектрах, записанных, возможно, в неадекватных условиях. Как видно из табл. 1, наиболее стабильные мицеллы с максимальной разностью увеличения полуширины сигналов от протонов молекулы ПАВ, находящихся в гидрофильной ($\alpha\text{-CH}_2$) и гидрофобной (CH_3) областях, образует стеарат калия. По мере уменьшения длины углеводородной цепи мицеллообразующей соли приращение уширения сигналов от протонов гидрофильной и гидрофобной областей при добавлении катиона Mn^{2+} уменьшается от стеарата к пальмитату в 4 раза и от пальмитата к миристату в 2,3 раза. Это свидетельствует об увеличении фрагментарной подвижности молекул ПАВ в мицелле при уменьшении длины углеводородной цепи, а также, как следствие этого об увеличении

Таблица 1

Разность полуширины сигналов ПМР от протонов $\alpha\text{-CH}_2$ и CH_3 0,1 М
дисперсий солей жирных кислот в D_2O

ПАВ	$(\Delta\nu_{1/2}^{\alpha\text{-CH}_2} - \Delta\nu_{1/2}^{\text{CH}_3})$, Гц		$(\Delta\nu_{1/2}^{\alpha\text{-CH}_2} - \Delta\nu_{1/2}^{\text{CH}_3})$ приращение при введении Mn^{2+} , Гц	$(\Delta\nu_{1/2}^{\alpha\text{-CH}_2} - \Delta\nu_{1/2}^{\text{CH}_3})$ при введении Mn^{2+} в дисперсию с лейканолом, Гц	Объем мицелл, nm^3
	без Mn^{2+}	с добавлением 10^{-5} моль/л Mn^{2+}			
Стеарат калия	0,70	2,70	2,00	1,50	92
Пальмитат калия	0,23	0,71	0,49	0,40	64
Миристат калия	0,65	0,86	0,21	0,15	40
Олеат калия	0,50	1,70	1,20	0,40	—
Линолеат калия	0,08	0,40	0,32	0,20	—
Линоленоат калия	0,07	0,32	0,25	0,15	—

вероятности выхода протонов CH_3 -групп из гидрофобной области в гидрофильную, где происходит контактирование этих групп с катионами Mn^{2+} .

Нелинейное уменьшение приращения разности полуширины при уменьшении длины углеводородной цепи на две метиленовые группы говорит о его зависимости от стабильности мицелл. Однако об адекватности этих характеристик говорить нельзя, так как инкременты свободной энергии метиленовых групп, характеризующие стабильность мицелл, линейно зависят от числа метиленовых групп [13]. Аналогичная картина наблюдается и в ряду солей ненасыщенных жирных кислот. Наибольшим приращением, а следовательно, и стабильностью обладают мицеллы из олеата калия. По мере увеличения числа двойных связей в олеиновой цепочке от одной до трех (линоленоат) стабильность мицеллы падает, но не резко, как при уменьшении числа метиленовых звеньев жирнокислотной цепи. Так, если величина приращения полуширины уменьшается при введении катионов Mn^{2+} от стеарата до миристата калия на порядок, то в ряду от олеата до линоленоата калия эта величина уменьшается только в 5 раз. Это различие можно объяснить разной пространственной структурой предельной и непредельной цепей. Поэтому можно заключить что предлагаемый нами параметр отражает динамику мицеллообразования, причем в отличие от критической концентрации мицеллообразования он учитывает эффект локальной плотности упаковки молекул ПАВ.

В данной работе изучали также влияние лейканола на мицеллообразующие свойства калиевых солей жирных кислот. Лейканол (натриевая или калиевая соль продукта конденсации β -нафталинсульфокислоты с формальдегидом) вводится при эмульсионной полимеризации как дополнительный стабилизатор для повышения агрегативной устойчивости латексов. Применение лейканола резко уменьшает отложение коагулюма в полимеризаторах, фильтрах, отгонных аппаратах и трубопроводах [14]. Механизм стабилизирующего действия лейканола до сих пор не изучался. Имеются лишь некоторые данные о природе растворов лейканола [15] и об адсорбции его на латексных глобулах [16, 17].

Изучение растворов лейканола спектроскопией ПМР с парамагнитным зондом показало, что сам лейканол не образует мицелл. При добавлении лейканола к дисперсиям солей жирных кислот в спектрах ПМР при введении катионов Mn^{2+} наблюдалось уменьшение приращения разности полуширины сигналов групп молекул ПАВ, находящихся в гидрофильной и гидрофобной областях мицеллы (табл. 1). Это может свидетельствовать либо о разрыхлении структуры мицеллы, либо об уменьшении агрегационного числа при введении лейканола. Катионы Mn^{2+} сильнее уширивают

сигналы в спектре ПМР дисперсий, содержащих лейканол, чем без лейканола. Отсюда следует, что адсорбция анионов лейканола на поверхности мицелл приводит к увеличению их поверхностного отрицательного электрического заряда, препятствующего флокуляции.

Для установления связи микроструктуры полимера со строением молекул эмульгатора изучали сополимеры бутадиена (В) с метилметакрилатом (М), синтезированные в присутствии вышеизученных ПАВ без лейканола и с добавлением лейканола. Наиболее удобными для количественного определения триадного состава сополимера бутадиена с ММА оказались сигналы от олефиновых протонов бутадиена в области 5,35 м.д и от $-\text{OCH}_3$, метилметакрилата при 3,70 м.д. При добавлении сдвигающего реагента

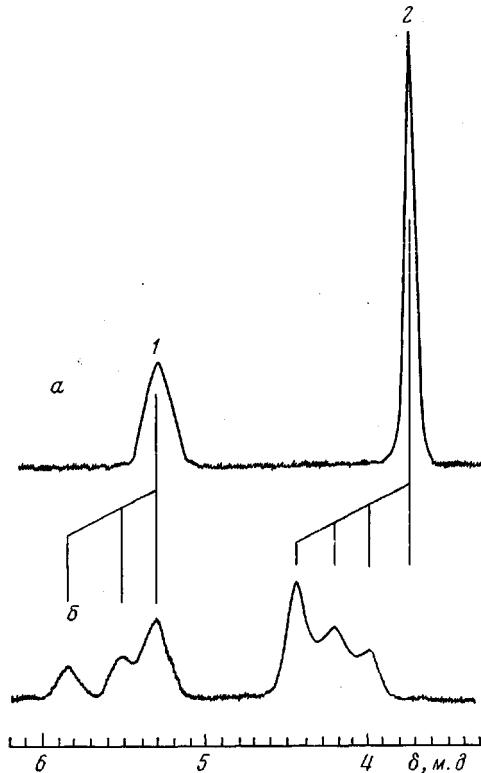


Рис. 1

Рис. 1. Расчетная область спектра ПМР раствора сополимера бутадиена с MMA в CCl_4 : *a* – без добавления, *b* – после добавления $\text{Eu}(\text{fod})_3$; 1 – $-\text{CH}=\text{CH}-$ (МВМ, ВВМ, ВВВ), 2 – $-\text{OCH}_3$ (МММ, ММВ, ВМВ). Сигналы от триад перечислены в направлении повышения поля

Рис. 2. Зависимость содержания триад МММ (1), ВВВ (2), МВМ (3) и ВМВ (4) в сополимере бутадиена с MMA от числа метиленовых групп в молекулах предельных жирнокислотных эмульгаторов

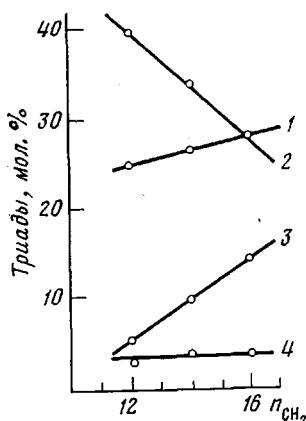


Рис. 2

$\text{Eu}(\text{fod})_3$ в раствор сополимера в CCl_4 эти сигналы разделяются на сигналы от триад ВВВ, ВВМ, МВМ для бутадиена и МММ, ММВ и ВМВ для MMA (рис. 1). Количественные данные по триадному составу получены из интегральных интенсивностей сигналов от соответствующих триад (табл. 2 и 3). Разделение сигналов в спектре и расчет триадного состава проводили на ЭВМ.

Из данных, приведенных в табл. 2 видно, что количество триад ВВВ увеличивается на 43% (относительных) при уменьшении длины метиленовой цепи и на 19% с ростом степени непредельности использованных солей жирных кислот. Однако содержание триад МММ снижается на 10% при уменьшении длины метиленовой цепи и на 20% с ростом степени непредельности. При уменьшении длины метиленовой цепи в молекуле эмульгатора количество альтернативных триад МВМ и ВМВ уменьшается почти вдвое и на треть соответственно. На рис. 2 показаны линейные зависимости содержания блочных и альтернативных триад в сополимере от длины метиленовой цепи n_{CH_2} в молекуле насыщенной жирной кислоты.

Таблица 2

**Зависимость триадного состава сополимера бутадиена с ММА
от типа эмульгатора**

Эмульгатор	Состав сополимера, мол.% ММА	Содержание триад, мол. %					
		MBM	BVM	BBB	MMM	MMB	BMB
Стеарат калия	40,0	14,5	15,5	28,0	28,4	9,3	4,5
Пальмитат калия	38,0	10,1	16,4	34,9	27,2	6,8	4,5
Миристат калия	39,0	5,9	15,0	40,0	25,5	10,6	3,1
Олеат калия	40,7	11,6	18,0	30,9	29,2	6,6	4,0
Линолеат калия	39,0	9,8	17,2	33,4	27,7	7,5	4,4
Линоленоат калия	37,0	9,1	17,3	36,8	23,5	7,7	5,5

Таблица 3

Зависимость триадного состава сополимера бутадиена с ММА от типа эмульгатора в присутствии лейканола

Эмульгатор	Состав сополимера, мол.% ММА	Содержание триад, мол. %					
		MBM	BVM	BBB	MMM	MMB	BMB
Стеарат калия	42,0	7,7	19,5	30,0	31,0	9,0	2,0
Пальмитат калия	43,8	9,6	16,9	29,2	31,8	7,5	4,5
Миристат калия	41,8	5,9	14,5	37,4	30,3	7,8	3,7
Олеат калия	36,4	14,6	21,3	27,0	25,4	8,6	3,0
Линолеат калия	40,7	9,2	21,9	27,7	29,1	8,1	3,6
Линоленоат калия	39,8	9,0	21,1	31,4	32,3	5,2	4,6

Обнаружены также линейные зависимости содержания триад от объема гидрофобной части мицелл, рассчитанного по уравнению, приведенному в работе [18]

$$V = m[27,4 + 26,9(n_{\text{CH}_2} + 1)],$$

где m — размер мицеллы [18]. Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Аналогичная линейная зависимость триадного состава от числа метиленовых групп от концевого метила до ближайшей к нему двойной связи наблюдается для сополимеров, полученных на непредельных жирных кислотах в качестве эмульгатора.

Из рис. 2 и табл. 2 видно, что характер изменения содержания триад BBB и МММ противоположен, причем уменьшение длины метиленовой цепи в большей степени способствует увеличению числа блоков BBB и в меньшей степени — уменьшению числа блоков МММ, чем рост числа двойных связей в молекуле ПАВ. Уменьшение длины метиленовой цепи молекулы ПАВ вызывает повышение фрагментарной подвижности ее гидрофобной части. Это способствует облегчению диффузии бутадиена, локализованного преимущественно в гидрофобной области мицеллярной матрицы, и его гомополимеризации. В противоположность этому, гомополимеризация полярного мономера ММА, локализованного в штерновском слое мицеллы, облегчается при росте стабильности мицеллы и, следовательно, самого штерновского слоя.

Следует отметить, что стабилизация мицелл и слоя ПАВ на поверхности латексных частиц способствует стабилизации зоны сополимеризации в слое ПАВ. Именно этим, вероятно, обусловлено наблюдаемое увеличение содержания альтернативных триад при росте длины метиленовой цепи ПАВ (рис. 2).

Статистическая обработка данных по триадному составу показала, что характер роста цепи всех изученных сополимеров бутадиена и ММА подчиняется статистике Маркова первого порядка, поскольку значения коэффициента устойчивости роста цепи больше единицы [9]. Сополимеры являются преимущественно блочными. Средняя длина блока меняется от 5,5 до 6,1, а длина альтернантного участка — от 2,5 до 1,7 для сополимеров, полученных на стеарате калия в качестве эмульгаторов.

Добавление лейканола при сополимеризации вызывает, как видно из сопоставления данных, приведенных в табл. 2 и 3, увеличение содержания блочных триад МММ и уменьшение содержания альтернантных триад ВМВ и МВМ почти во всех изученных сополимерах. Можно предположить, что рост степени блочности по полярному мономеру обусловлен увеличением поверхностного отрицательного заряда мицелл при введении лейканола, хотя сами мицеллы становятся лабильными, и это понижает содержание альтернантных триад.

Таким образом, триадный состав сополимеров зависит от эмульгатора, причем изменения в гидрофобной области слоя ПАВ на поверхности латексных частиц сказываются в основном на содержании триад из неполярных мономерных звеньев, а в штерновском слое — из полярных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Roe Ch. P. Surface Chemistry Aspects of Emulsion Polymerization.— Industr. and Engng. Chem., 1968, v. 60, № 9, p. 20.
2. Tsuchida E., Osada Y. Effects of Macromolecular Matrix on the Process of Radical Polymerization of Ionisable Monomers.— J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1975, v. 13, № 3, p. 559.
3. Robb I. D. Determination of the Number of Particles. Unit Volume of Latex during the Emulsion Polymerization of Styrene.— J. Polymer Sci., A-1, 1969, v. 7, № 2, p. 417.
4. Hopff H. Die Entwicklung der Chemiefasern — Rückblick und Ausblick.— Lenzinger Ber., 1968, B. 7, № 26, S. 10.
5. Hopff H., Fakla I. Emulsion Polymerisation of Vinyl Chlorid in Relation to the Chemical Structure of the Emulsifier.— Brit. Polymer J., 1970, v. 2, № 1—2, p. 40.
6. Паписов И. М., Кабанов В. А., Осада Е., Лескано Брито М., Реймонт Ж., Геодецкий А. Н. Полимеризация акриловой и метакриловой кислот на полиэтиленгликолях.— Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 9, с. 2462.
7. Мурачев В. Б., Буйай А. Х., Терганова М. В., Левина А. Г., Маргаритова М. Ф. Полимеризация стирола и ММА в водных растворах катион-активных поли-4-винилпиридиновых эмульгаторов при различных pH.— Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 9, с. 2269.
8. Шапиро Ю. Е., Швецов О. К., Дозорова Н. П., Ершов А. А. Свойства смешанных мицелл алкилсульфоната натрия и абиетата калия в воде.— Коллоидн. ж., 1976, т. 38, № 5, с. 943.
9. Шапиро Ю. Е., Швецов О. К., Дозорова Н. П., Ершов А. А. Влияние плотности упаковки молекул в слое ПАВ на микроблочность сополимера при эмульсионной полимеризации.— Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 5, с. 328.
10. Шапиро Ю. Е., Дозорова Н. П., Туров Б. С., Швецов О. К. Анализ микроструктуры сополимеров спектроскопией ЯМР с применением сдвигающих реагентов.— Ж. аналит. химии, 1978, т. 33, № 2, с. 393.
11. Миронова Н. М. Сополимеризация бутадиена с некоторыми эфирами метакриловой кислоты: Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Ярославль: Технологический ин-т, 1964, с. 12.
12. Дозорова Н. П., Шапиро Ю. Е., Балыбердина Т. Г., Миронова Н. М., Титов В. И., Тимошенко Г. Н. Свойства мицелл калиевых солей алкилзамещенных бензилбензойных кислот.— Коллоидн. ж., 1979, т. 41, № 3, с. 545.
13. Волков В. А. Влияние строения молекул на мицеллообразование в растворах ПАВ.— Коллоидн. ж., 1975, т. 37, № 5, с. 845.
14. Кирпичников П. А., Аверко-Антонович Л. А., Аверко-Антонович Ю. О. Химия и технология синтетического каучука. Л.: Химия, 1970, с. 407.
15. Moilliet J. L., Collie B., Black W. Surface Activity. London: Acad. Press, 1961, p. 41.
16. Александрова Е. А., Сандомирский Д. М., Догадкин Б. А. Исследование взаимодействия латексов с наполнителями.— Коллоидн. ж., 1966, т. 28, № 6, с. 781.
17. Вережников В. Н., Кашианская П. Е., Пояркова Т. Н. Влияние лейканола на свойства растворов эмульгаторов и латексов.— Коллоидн. ж., 1975, т. 37, № 5,

- c. 943; Влияние лейканола на ККМ коллоидных ПАВ.– Коллоидн. ж., 1980, т. 42, № 2, с. 342.
18. Tanford C. Theory of Micelle Formation in Aqueous Solutions.– J. Phys. Chem., 1974, v. 78, № 24, p. 2469.

Ярославский политехнический
институт

Поступила в редакцию
21.IV.1980

**INFLUENCE OF EMULSIFIER ON MICROSTRUCTURE OF COPOLYMERS
OF BUTADIENE WITH METHYLMETHACRYLATE**

Shapiro Yu. Ye., Dozorova N. P., Mironova N. M., Balyberdina T. G.

S u m m a r y

The stability of micelles on the basis of potassium salts of saturated and unsaturated fatty acids has been evaluated by PMR spectroscopy with relaxational paramagnetic probe. Decreasing of stability of micelles in emulsions with the change of the length of the emulsifier molecule chain and with increasing of the unsaturation degree was shown. The microstructure of copolymers of butadiene-1,3 with methylmethacrylate synthesized by emulsion copolymerization using salts of fatty acids as emulsifiers was studied by PMR spectroscopy with paramagnetic shear reagent. The influence of stability and of density of molecular packing of emulsifier micelles on the microstructure of copolymer was shown.