

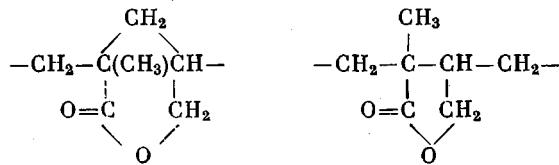
УДК 541.64:542.952

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И АЛЛИЛМЕТАКРИЛАТА
В ЭМУЛЬСИИ**

Молькова Л. В., Куликова А. Е., Мильченко Е. Н.,
Куварина Н. М., Нозрина Ф. Д.

Показано, что методом латексной сополимеризации метилметакрилата и аллилметакрилата удается получить с высоким выходом сополимеры, содержащие значительное количество боковых аллильных двойных связей. Изучено влияние концентрации аллилметакрилата на скорость сополимеризации с метилметакрилатом, содержание гель-фракции и количество двойных связей в сополимерах. Установлено, что при латексной сополимеризации аллильные двойные связи аллилметакрилата не принимают участия в реакции внутримолекулярной циклизации, но вступают в реакцию спшивания. Предложена математическая модель для описания кинетики процесса сополимеризации с учетом реакции спшивания по аллильным двойным связям.

Сополимеризацией MMA и аллилметакрилата (AMA) в массе или в органических растворителях до невысоких степеней конверсии удается получить растворимые линейные сополимеры, содержащие двойные связи в боковой цепи или циклические звенья следующего строения [1–7]:



При глубоких степенях превращения образуются спицовые нерастворимые сополимеры, в которых отсутствуют свободные двойные связи. Образование спицовых продуктов обусловлено реакцией обрыва между резонансно-стабилизованными радикалами, возникающими в результате реакции деградационной передачи цепи на аллильную группу полимера или растущего макрорадикала [5, 6, 8].

Ранее [9] было показано, что полимеризацией MMA с 10 вес. % AMA до степеней конверсии 98–99 % в эмульсии удается получить сополимеры с высокой ненасыщенностью, обусловленной наличием аллильных двойных связей.

Данная работа посвящена более подробному исследованию эмульсионной сополимеризации MMA и AMA при различных соотношениях мономеров в исходной смеси и выявлению некоторых особенностей сополимеризации указанных соединений в эмульсии.

Использовали мономеры, свежеперегнанные после очистки по общепринятой методике. MMA соответствовал ГОСТ 20370-74, AMA имел т. кип. 42°/15 мм рт. ст., n_{D}^{20} 1,4358; d_4^{20} 0,9335. В качестве эмульгатора применяли изооктилфеноксиполиэтиленгликоловый эфир фосфорной кислоты (ДМФ), ТУ 6-14-142-76. Инициатор – персульфат калия (ПК), ГОСТ 4146-74, дважды перекристаллизованный из дистиллированной воды. ДАК перекристаллизовывали из метилового спирта. Третичный додецилмеркаптан (ТДМК) соответствовал ТУ 38,10252-79.

Кинетические исследования латексной полимеризации MMA и AMA проводили дилатометрическим методом в бескислородных условиях [10]. Сополимеризацию

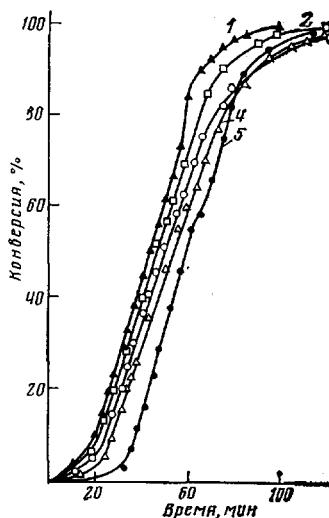


Рис. 1

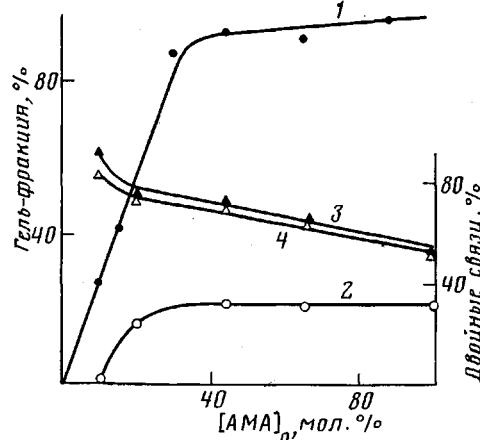


Рис. 2

Рис. 1. Изменение конверсии во времени при латексной сополимеризации MMA и AMA при исходном содержании AMA 0 (1), 10 (2), 20 (3), 44 (4) и 100 мол.-% (5)

Рис. 2. Зависимость содержания гель-фракции (1, 2) и двойных связей (3, 4) в сополимерах MMA и AMA от исходной концентрации AMA; [ТДМК]=0 (1, 4) и $5,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л (2, 3)

осуществляли при соотношении фаз мономер:вода, равном 1:5, pH среды 6,8 при температуре $50 \pm 0,1^\circ$ в присутствии 1,5 вес.% ДМП и $7,35 \cdot 10^{-3}$ моль/л ПК.

Кинетику сополимеризации MMA с 10 мол.% AMA в массе изучали гравиметрически в присутствии $5,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л ДАК при 50° . Сополимеры MMA и AMA, полученные в массе и эмульсии на разных степенях конверсии, высаждали в трехкратный объем метилового спирта, а затем переосаждали из ацетона метиловым спиртом и сушили в вакуумном шкафу до постоянной массы при 40° .

Для определения кажущихся констант сополимеризации MMA и AMA в эмульсии сополимеризацию проводили в ампулах при температуре $50 \pm 0,1^\circ$ до степеней конверсии 7–10%. Состав образующихся сополимеров рассчитывали из найденных значений концентраций мономеров, не вступивших в сополимеризацию. Концентрацию мономеров определяли методом газовой хроматографии. Константы сополимеризации рассчитывали по усовершенствованному методу Майо-Льюиса [11].

Растворимость мономеров в 0,3%-ном водном растворе ДМП определяли по методике [12]. Содержание двойных связей в сополимерах в расчете на аллильные группы находили по отношению найденных бромных чисел [13] к теоретически рассчитанным.

Температуру стеклования T_c определяли методом порошковой термомеханики [14], содержание гель-фракции в сополимерах – весовым методом при 25° в бензole. Нерастворимую часть сополимера отделяли центрифугированием при скорости 6000 об./мин.

ИК-спектры сополимеров в области 700–2000 см⁻¹ снимали на спектрофотометре UR-20 в таблетках КBr. Спектры в ближней ИК-области снимали на спектрофотометре СФ-8 в виде 10%-ного раствора сополимера в хлороформе с толщиной слоя 1 см. С помощью последних спектров рассчитывали содержание аллильных двойных связей в сополимере. В расчетах использовали уравнение Ламберта – Бера [15].

Из рис. 1 видно, что скорость сополимеризации MMA и AMA на стационарном участке процесса практически не зависит от концентрации AMA. Небольшое уменьшение начальной скорости сополимеризации с увеличением содержания AMA в смеси мономеров, вероятно, связано с деградационной передачей цепи на аллильную группу AMA, в результате чего образуются малоактивные аллильные радикалы.

Исследования свойств полученных сополимеров MMA и AMA, представленные на рис. 2, показали, что с увеличением концентрации AMA от 10 до 100 мол.-% в исходной смеси мономеров содержание гель-фракции в сополимерах возрастает от 26 до 99%, в то время как количество незаполимеризованных боковых двойных связей, найденное методом бромирования, уменьшается от 83 до 50%. В ИК-спектрах исследуемых сополимеров (рис. 3) наблюдается полоса поглощения 1660 см⁻¹, характерная

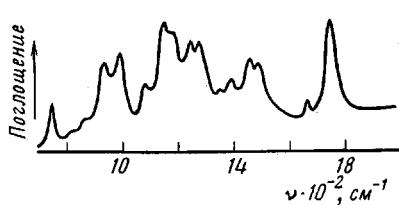


Рис. 3

Рис. 3. ИК-спектр сополимера MMA и AMA. Мольное соотношение MMA : AMA = 35 : 65

Рис. 4. Зависимость T_c сополимеров MMA и AMA от исходной концентрации AMA

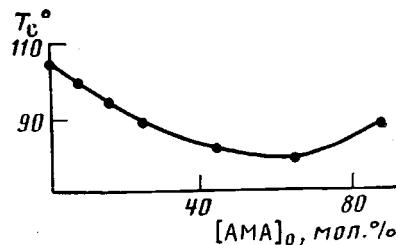


Рис. 4

для валентных колебаний связи C=C в аллильных группах, тогда как полоса поглощения при 1640 см^{-1} , соответствующая акриловым двойным связям, отсутствует.

Таким образом, ИК-спектроскопический анализ однозначно указывает на природу незаполимеризованных двойных связей в боковой цепи сополимеров MMA и AMA.

Наличие гель-фракции в сополимерах свидетельствует о том, что в сополимеризации участвуют не только акриловые двойные связи MMA и AMA, но частично и двойные связи аллильных групп. Это приводит к образованию сополимеров сетчатого строения. С повышением концентрации боковых аллильных групп в растущей макромолекуле возрастает вероятность образования поперечных связей между линейными макромолекулами, что снижает растворимость сополимеров MMA и AMA в бензоле. Тем не менее высокая ненасыщенность сополимеров, набухание их в органических растворителях, а также уменьшение температуры стеклования сополимеров (рис. 4) с увеличением концентрации AMA в смеси мономеров до 65 мол. % указывает на то, что в спшивании участвует незначительное число боковых двойных связей. С повышением содержания AMA в исходной смеси мономеров >65 мол. % T_c полученных сополимеров растет вследствие увеличения плотности спшивания между макромолекулами, а сополимеры, содержащие >90% AMA, не переходят в высокоэластическое состояние, что свидетельствует об образовании густосетчатых сополимеров.

Большое содержание гель-фракции в сополимерах MMA и AMA с высокой ненасыщенностью, по-видимому, можно объяснить образованием высокомолекулярных продуктов при эмульсионной сополимеризации.

С целью уменьшения молекулярной массы были получены сополимеры MMA с 10, 20, 44, 65 мол. % AMA и гомополимер AMA в присутствии $5.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л ТДМК. Как видно из рис. 2, введение регулятора в процессе сополимеризации значительно уменьшает содержание гель-фракции и мало влияет на количество незаполимеризованных аллильных двойных связей в сополимерах. Следует отметить, что сополимеры MMA с 10 мол. % AMA, полученные в присутствии ТДМК, полностью растворимы в органических растворителях. Методами бромирования и ИК-спектроскопии в них обнаружено >90% двойных связей. Наблюдаемая в ИК-спектрах сополимеров AMA и MMA полоса поглощения при 1660 см^{-1} подтверждает наличие в сополимерах двойных связей аллильных групп. Кроме того, в ИК-спектрах растворимых сополимеров в ближней ИК-области наблюдается полоса поглощения при 1626 нм, соответствующая первому обертону валентных колебаний CH-связей аллильных =CH₂-групп. Полоса поглощения при 1618 нм, характерная для обертона валентных колебаний CH-связей акриловых групп, отсутствует.

Отсутствие в ИК-спектрах исследуемых сополимеров полос поглощения при $1780-1760 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3) позволяет также исключить образование циклических структур при сополимеризации MMA и AMA в эмульсии, что, вероятно, можно объяснить высокой скоростью реакции роста

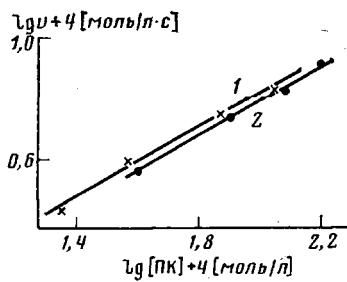


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации АМА (1) и ММА (2) от концентрации ПИК при 50°

Рис. 6. Зависимость содержания гель-фракции в сополимерах ММА и АМА, полученных в массе (1) и эмульсии (2) от конверсии

цепи, при которой растущая макромолекула не успевает принять надлежащую ориентацию.

При нагревании линейных растворимых или редкосшитых сополимеров ММА и АМА выше 150° в присутствии радикальных инициаторов образуются спицетые продукты, не набухающие в органических растворителях, в ИК-спектрах которых интенсивность полосы поглощения 1660 см⁻¹ значительно уменьшается (содержание оставшихся двойных связей 1,5–2%).

Очевидно, что при латексной сополимеризации ММА и АМА спицетые сополимеры образуются в основном при раскрытии аллильных двойных связей в процессе полимеризации, а не за счет реакции обрыва между резонансно-стабилизованными аллильными радикалами, появляющимися в результате реакции деградационной передачи цепи на аллильную группу [6, 7]. Последнее обстоятельство можно объяснить незначительным вкладом реакции деградационной передачи цепи в общий процесс эмульсионной сополимеризации ММА и АМА, поскольку данная реакция имеет место только на начальной стадии сополимеризации (рис. 1) и увеличение содержания АМА в смеси мономеров практически не влияет на общую скорость сополимеризации. Об этом также свидетельствует порядок реакции гомополимеризации АМА по инициатору, равный 0,55 (рис. 5). Он характерен для полимеризации виниловых мономеров, в том числе и ММА (рис. 5), и отличается от порядка реакции для полимеризации аллиловых соединений, для которых скорость полимеризации пропорциональна концентрации инициатора в степени 0,7–1,0, обусловленной реакцией деградационной передачи цепи.

Представляло интерес провести сравнительный анализ реакции сополимеризации ММА и АМА в эмульсии и массе; сополимеризацию проводили при мольном соотношении мономеров 9:1, так как при более высоком содержании аллилового эфира полимеризация в массе приводит к получению спицетых полимерных продуктов даже при очень низких степенях конверсии. Зависимость содержания гель-фракции в блочных и латексных сополимерах, выделенных при разных степенях превращения от конверсии, приведена на рис. 6, из которого видно, что при сополимеризации ММА и АМА в массе при конверсиях ниже 10% образуются линейные, растворимые в органических растворителях сополимеры, в то время как сополимеры, полученные при более высоких конверсиях, не растворимы в бензоле. Методом бромирования в таких сополимерах обнаружено ~40% незаполимеризованных двойных связей. Для сополимеров, выделенных в процессе латексной сополимеризации ММА и АМА на разных степенях конверсии, характерно невысокое содержание гель-фракций, при этом они хорошо набухают в органических растворителях и содержат >80% двойных аллильных связей.

Более высокое содержание гель-фракции в блочных сополимерах по сравнению с сополимерами, полученными в эмульсии, можно объяснить

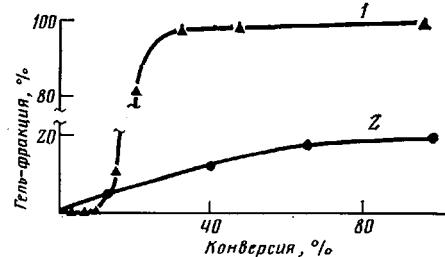


Рис. 6

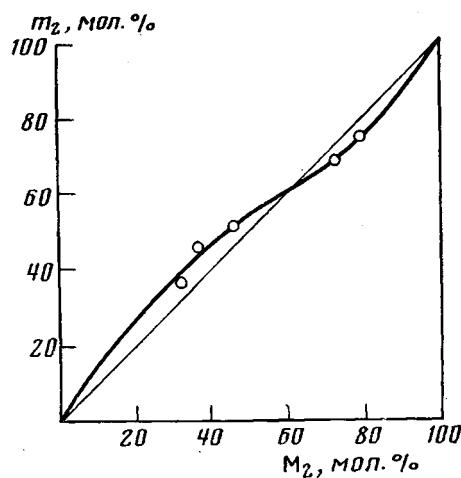


Рис. 7

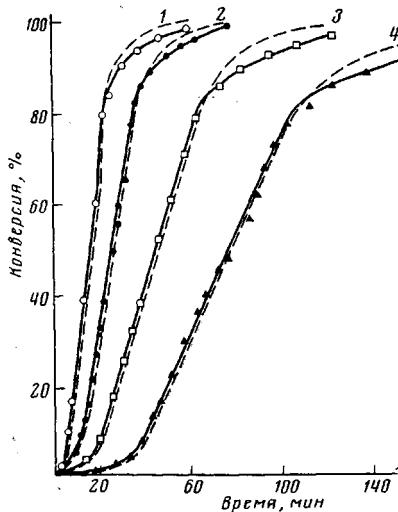


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость состава сополимера MMA и AMA (m_2) от состава исходной смеси (M_2)

Рис. 8. Кинетические кривые латексной сополимеризации MMA и AMA при 60 (1), 55 (2), 50 (3) и 45° (4). Мольное соотношение MMA:AMA=84:16. Сплошные линии — экспериментальные данные, штриховые — расчетные

особенностями механизма эмульсионной сополимеризации, протекающей в узкой, примыкающей к поверхности раздела зоне внутри полимерно-мономерных частиц [16]. Т. к. активность аллильных двойных связей мала, и они вступают в полимеризацию не сразу, очевидно, что та часть аллильных двойных связей, которая находится ближе к центру полимерной частицы, оказывается недоступной для взаимодействия с активными концами растущей макромолекулы или мономерным радикалом, что и обеспечивает получение сополимеров менее сшитых, чем в случае полимеризации в массе. В этом состоит существенное отличие эмульсионной сополимеризации MMA и AMA от сополимеризации в массе.

Мы изучили реакционную способность MMA и AMA при сополимеризации в эмульсии. Зависимость состава сополимера от состава мономерной смеси представлена на рис. 7. На основании полученных данных были рассчитаны кажущиеся константы сополимеризации MMA (M_1) и AMA (M_2) $r_1=0,35\pm 0,02$; $r_2=0,57\pm 0,03$, которые оказались несколько ниже констант сополимеризации $r_1=0,69\pm 0,02$ и $r_2=0,87\pm 0,025$ при сополимеризации в массе [2].

По-видимому, этот факт можно объяснить различной растворимостью мономеров в воде и солюбилизацией их в 0,3%-ном водном растворе ДМП, которые приведены ниже.

Мономер	MMA	AMA
Растворимость в воде, вес. %	1,5 [16]	0,13
Растворимость в 0,3%-ном водном растворе ДМП при 25°, вес. %	1,92	0,38

Используя экспериментальные данные по кинетике сополимеризации MMA и AMA при различных соотношениях мономеров и разных температурах и найденные значения констант сополимеризации MMA и AMA в эмульсии, был применен метод математического моделирования для количественного описания кинетики сополимеризации MMA и AMA. При этом учитывали, что образование циклических структур при эмульсионной сополимеризации MMA и AMA не наблюдается, а вклад реакции деградационной передачи цепи в общий процесс сополимеризации незначителен. В соответствии с этим при построении математической модели кинетики принималось во внимание следующее:

1) инициирование цепи включает стадию распада инициатора с последующим взаимодействием активных центров с молекулами мономеров; 2) рост цепи (полная схема сополимеризации); 3) обрыв цепи включает реакцию диспропорционирования растущих радикалов с концевыми звеньями MMA и реакцию обрыва на первичных радикалах; 4) стадия, учитывающая сшивание по аллильным двойным связям между растущими радикалами и молекулой полимера.

В соответствии с этой гипотезой математическая модель кинетики сополимеризации MMA с АМА записывается в виде

$$\begin{aligned} \frac{d[I]}{dt} &= -k_{\text{и}}[I] \\ \frac{d[R_0^{\cdot}]}{dt} &= 2fk_{\text{и}}[I] - [R_0^{\cdot}](k_{c1}[M_1] + k_{c2}[M_2]) \\ \frac{d[M_1^{\cdot}]}{dt} &= k_{c1}[M_1][R_0^{\cdot}] - k_{12}[M_1^{\cdot}][M_2] + k_{21}[M_2^{\cdot}][M_1] - \\ &\quad - k_0[M_1^{\cdot}]^2 - k_0'[M_1^{\cdot}][R_0^{\cdot}] \\ \frac{d[M_2^{\cdot}]}{dt} &= k_{c2}[M_2][R_0^{\cdot}] - k_{21}[M_2^{\cdot}][M_1] + k_{12}[M_1^{\cdot}][M_2] - k_{\text{сш}}[P][M_2^{\cdot}] \\ \frac{d[M_1]}{dt} &= -k_{11}[M_1^{\cdot}][M_1] - k_{21}[M_2^{\cdot}][M_1] \\ \frac{d[M_2]}{dt} &= -k_{22}[M_2^{\cdot}][M_2] - k_{12}[M_1^{\cdot}][M_2] \\ \frac{d[P]}{dt} &= k_0[M_1^{\cdot}]^2 + k_0'[M_1^{\cdot}][R_0^{\cdot}], \end{aligned}$$

где I, R_0^{\cdot} , M_1^{\cdot} , M_2^{\cdot} , M_1 , M_2 , P – соответственно инициатор, первичные радикалы, растущие радикалы с концевыми звеньями M_1 и M_2 , мономеры M_1 , M_2 и полимер; k_i – константы скоростей элементарных стадий, t – время.

Поскольку в литературе нет количественных данных по гомополимеризации АМА, нами было проведено также математическое моделирование кинетики этого процесса, получены оценки констант элементарных стадий.

Значения рассчитанных констант следующие:

$$\begin{aligned} k_p &= (0,4-0,6) \cdot 10^6 \exp \left\{ -\frac{4500}{RT} \right\} \\ k_0 &= (0,6-0,8) \cdot 10^7 \exp \left\{ -\frac{600}{RT} \right\} \\ k_{\text{сш}} &= 0,1 \cdot 10^7 \exp \left\{ -\frac{8000}{RT} \right\} \end{aligned}$$

Константы скоростей элементарных стадий гомополимеризации MMA заимствованы из монографии [17]. Предполагалось, что инициатор ПК распадается по закону первого порядка и константа распада [18]

$$k_{\text{и}} = 0,1 \cdot 10^{17} \exp \left\{ -\frac{32500}{RT} \right\}$$

Из рис. 8 видно, что математическая модель позволяет описывать процесс до достаточно глубоких конверсий (80–85%).

Таким образом, в настоящей работе показана возможность получения сополимеров MMA и АМА до глубоких степеней превращения с высоким содержанием аллильных двойных связей методом эмульсионной сополимеризации. Эта возможность обусловлена особенностями эмульсионной

сополимеризации ММА и АМА, заключающимися в отсутствии реакции внутримолекулярной циклизации, малом вкладе реакции деградационной передачи цепи в общий процесс сополимеризации ММА и АМА, а также механизмом протекания реакции сополимеризации в эмульсии.

Сополимеры ММА с содержанием до 25 мол.% АМА удовлетворительно прессуются с образованием спиртых, химически стойких прозрачных изделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рутовский Б. Н., Шур А. М. Журн. прикл. химии, 1951, т. 24, № 11, с. 1173.
2. San Roman I., Madruga E. L., Fontan I. Rev. plast. mod., 1975, v. 26, № 233, p. 674.
3. San Roman I., Madruga E. L., Fontan I. Angew. Makromolek. Chemie, 1977, B, 62, p. 91.
4. Matsumoto A. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1982, v. 20, № 11, p. 3207.
5. Kawai W. J. Polymer Sci. A-1, 1966, v. 4, p. 1191.
6. Higgins J. P. J., Weale K. E. J. Polymer Sci. A-1, 1968, v. 6, № 11, p. 3007.
7. Trossarelli L., Guaita M., Priola A. J. Polymer Sci., 1967, B, 5, № 2, p. 129.
8. Barilett P. D., Altschul R. J. Amer. Chem. Soc., 1945, v. 67, № 7, p. 812.
9. Куликова А. Е., Мальков В. Д., Молькова Л. В., Померанцева Э. Г., Ягчишин И. И., Самарин Е. Ф., Вишневская И. Н., Монич И. М. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 3, с. 131.
10. Jacovic Mihailo S., Govedarica Milutin. C. r. Acad. sci. C, 1971, t. 272, № 14, p. 1295.
11. Смольянинов И. В. Хим. технология, 1980, № 3, с. 37.
12. Практикум по коллоидной химии/Под ред. Неймана Р. Э. М.: Высш. шк., 1972, с. 150.
13. Практикум по химии и физике полимеров. М.: Химия, 1977, с. 27.
14. Крапивина Н. Н., Аржаков С. А., Разинская И. Н. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 5, с. 1119.
15. Кесслер И. Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе. М.: Мир, 1964, с. 114.
16. Елисеева В. И., Иванчев С. С., Кучанов С. И. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. М.: Химия, 1976, с. 28.
17. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Изд-во АН ССР, 1959, с. 106, 123.
18. Юрженко А. И. Укр. хим. журн., 1955, т. 21, № 5, с. 596.

Поступила в редакцию
31.V.1984

STUDY OF FEATURES OF EMULSION COPOLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE WITH ALLYL METHACRYLATE

Mol'kova L. V., Kulikova A. Ye., Mil'chenko Ye. N., Kuvarina N. M.,
Nozrina F. D.

Summary

The method of latex copolymerization of methyl methacrylate with allyl methacrylate permits to obtain with the high yield the copolymers containing the essential amount of side allyl double bonds. The influence of concentration of allyl methacrylate on the rate of its copolymerization with methyl methacrylate, content of the gel fraction and amount of double bonds in copolymers has been studied. The allyl double bonds of allyl methacrylate are shown not to participate in the intramolecular cyclization, but take part in crosslinking. The mathematical model is proposed describing the kinetics of latex copolymerization taking into account crosslinking via allyl double bonds.