

УДК 541.64:547.39:542.952

С. А. Куликов, Н. В. Яблокова, Т. В. Николаева,
Ю. А. Александров

ЭМУЛЬСИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТИЛАКРИЛАТА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Изучены кинетические закономерности эмульсионной сополимеризации бутилакрилата и метакриловой кислоты, инициированной персульфатом аммония в присутствии лаурилсульфоната натрия в качестве эмульгатора и сульфата аммония в качестве высаливающего агента. Получены данные об активационных параметрах процесса, механизме сополимеризации, относительных активностях мономеров.

В настоящее время до конца не ясен механизм процесса эмульсионной полимеризации из-за сложности изучения его элементарных стадий, определения места их протекания и локальных концентраций реагентов в этих местах. Классические работы Юрженко, Харкинса [1, 2] и Эварта, Смита [3] были дополнены вариантами для различных условий проведения процесса и различной полярности мономеров [4–6].

Цель настоящей работы – изучение кинетических закономерностей эмульсионной сополимеризации малорастворимого в воде бутилакрилата (БА) и хорошо растворимой метакриловой кислоты (МАК), инициированной персульфатом аммония (ПСА) при соотношении: мономерная фаза : вода = 1 : 9. В качестве эмульгатора использовали лаурилсульфонат натрия (ЛСН). В некоторых опытах в систему вводили высаливающий агент – сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (СА) для более полного перевода МАК в мономерную фазу.

Выбор системы определялся практическими соображениями, так как сополимер БА с МАК является основным компонентом отечественного водорастворимого загустителя для печати по тканям и склеивания кожи. Кроме того, эту систему можно рассматривать как модельную, в которой в зависимости от конкретных условий проведения эксперимента, можно проследить разные способы зарождения частиц в эмульсионном процессе.

БА перегоняли при пониженном давлении над CaH_2 . МАК очищали многократной перекристаллизацией. ПСА перекристалзовывали из воды, кристаллы промывали метанолом, сушили на воздухе. Содержание основного вещества во всех используемых реагентах было не ниже 98,5–99%. Воду использовали после двухкратной перегонки.

Кинетику реакции изучали дилатометрическим методом и по убыли концентрации мономеров, контролируемым методом ГЖХ. Компоненты смеси (кроме инициатора) последовательно вносили в дилатометр или реакционный сосуд, тщательно перемешивали (300–500 об/мин), терmostатировали в течение 30 мин, затем вносили водный раствор ПСА. Момент внесения инициатора считали началом реакции.

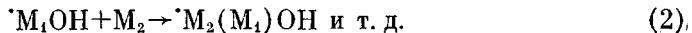
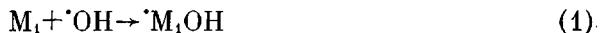
ГЖХ-анализ проводили на хроматографе «Цвет-104» с детектором по теплопроводности. Колонку $100 \times 0,4$ см заполняли SE-30 (5%) на хроматоне N-AW-HMDS (0,2–0,25 мм), температура колонки 353 К, скорость газа-носителя (гелия) 50 мл/мин.

Для определения относительных активностей мономеров сополимеризацию останавливали на 7% превращения, сополимер отделяли от воды, промывали несколько раз водой, этианолом, толуолом, затем сушили несколько суток до постоянного веса. Навеска сухого молотого сополимера набухала в течение 5 сут в 0,1 н. спиртовом растворе KOH. Пробу оттитровывали 0,1 н. раствором HCl в присутствии индикатора.

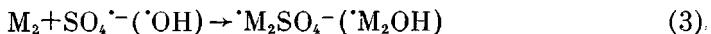
В работе [7] приведены кинетические параметры разложения персульфатного иона в условиях эмульсионно-осадительной сополимеризации БА с МАК. При разложении ПСА генерируются два типа радикалов $\text{SO}_4^{\cdot-}$ и $\cdot\text{OH}$.

Стадия инициирования эмульсионной сополимеризации может осуществляться либо в мицеллах, либо в водном растворе [4]. Инициирование в отрицательно заряженной мицелле возможно только незаряженным радикалом $\cdot\text{OH}$, в водном же растворе радикалом $\cdot\text{OH}$ и радикалом $\text{SO}_4^{\cdot-}$.

В мицелле



В водном растворе



где $\text{M}_1 = \text{BA}$, $\text{M}_2 = \text{МАК}$.

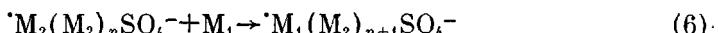
В водном растворе образуются олигомерные радикалы МАК, которые затем либо формируют полимерно-мономерные частицы (ПМЧ), либо внедряются, будучи дифильными, в уже образовавшиеся ПМЧ и участвуют в процессе сополимеризации.

На рис. 1 и в табл. 1 приведены кинетические кривые и параметры сополимеризации BA с МАК в отсутствие и в присутствии СА в зависимости от соотношения компонентов смеси.

Активационные параметры процесса (кажущаяся энергия активации E_a и логарифм предэкспонента $\lg v_0$) мало зависят от изменения соотношения компонентов смеси, но уменьшаются при введении СА. В присутствии 0,023 и 0,23 моль/с СА E_a падает на 12–14 кДж/моль, при этом максимальная скорость реакции v_p несколько уменьшается и увеличивается $\tau_{\text{инд}}$. Последнее свидетельствует о том, что присутствие СА приводит к уменьшению скорости инициирования из-за отрицательного солевого эффекта (см. данные работы [7]) и уменьшения концентрации МАК в водной фазе. Этот факт, на наш взгляд, приводит к заключению, что инициирование и начальные стадии формирования частиц при сополимеризации BA с МАК протекают в водной фазе.

Изменение параметров реакции v_p и $\tau_{\text{инд}}$, связанное с изменением растворимости мономеров и в первую очередь МАК в водной и мономерной фазах, заставило нас более детально изучить распределение МАК между водой и BA в зависимости от концентрации СА в водной фазе (табл. 2). Приведенные в табл. 2 данные свидетельствуют о том, что при изменении концентрации СА в воде от 0 до 0,6 моль/л константа распределения МАК между H_2O и BA уменьшается в ~2 раза.

Как следует из работы [7], в используемой нами системе скорость генерирования свободных радикалов $\text{SO}_4^{\cdot-}$ составляет $\sim 10^{17}$ радикалов/ $\text{l}\cdot\text{s}$. При начальной концентрации МАК в системе, равной 0,7 моль/л (соответствует 70 мол. % МАК при соотношении мономеры : вода = 1 : 9), в воде остается $\sim 0,06$ моль/л МАК, т. е. на каждый образовавшийся радикал приходится $\sim 10^4$ молекул МАК. Это говорит о значительной роли полимеризации МАК в растворе на начальной стадии процесса. При проникновении олигомерных радикалов (в том числе и дифильных) в мицеллы может осуществляться следующее продолжение реакций (3)–(5):



Процесс сополимеризации продолжается в мицелле, превращающейся в ПМЧ.

Но возможен еще один вариант зарождения ПМЧ [4, 5], который состоит в нуклеации частиц из олигомерных молекул МАК, стабилизации образовавшихся частиц эмульгатором и насыщении их мономерами из капель за счет диффузии через водную фазу. При этом образуются аналогичные ПМЧ. Для того чтобы проанализировать такую возможность, было изучено влияние концентрации инициатора и эмульгатора на скорость сополимеризации BA с МАК (рис. 2). Обнаружено, что порядок реакции

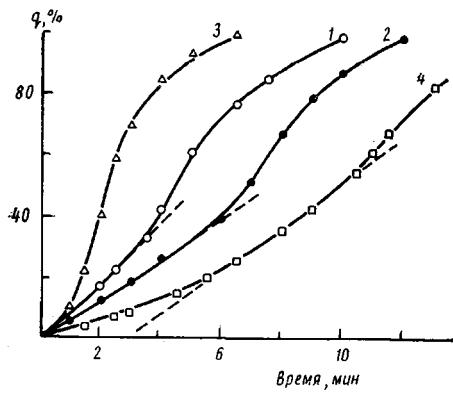


Рис. 1

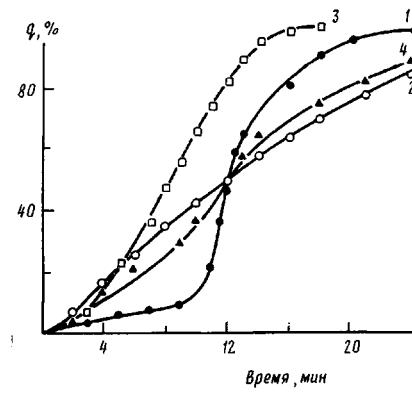


Рис. 3

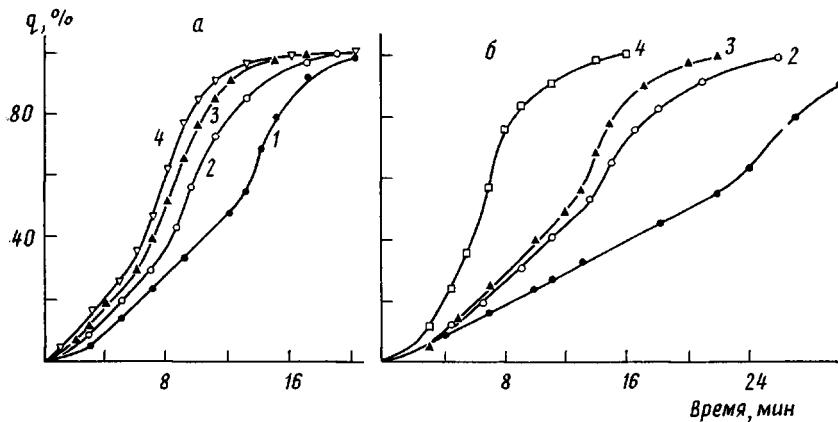


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость конверсии от времени при различных соотношениях реагентов при сополимеризации БА с МАК при 343 К: 1 и 2 - [БА] : [МАК] = 30 : 70 мол. %, [ЛСН] = $1 \cdot 10^{-2}$, [ПСА] = $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 3 и 4 - [БА] : [МАК] = 40 : 60 мол. %, [ЛСН] = $1 \cdot 10^{-1}$, [ПСА] = $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. [СА] = 0 (1, 3); $2 \cdot 3 \cdot 10^{-2}$ (2) и $2 \cdot 3 \cdot 10^{-1}$ моль/л (4)

Рис. 2. Изменение конверсии мономеров во времени с изменением концентрации инициатора (а) и эмульгатора (б) при 333 К. [БА] : [МАК] = 30 : 70 мол. %, [СА] = $2 \cdot 3 \cdot 10^{-2}$ моль/л. а: [ЛСН] = $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; [ПСА] = 1 (1), 2 (2), 5, 6 (3), $9 \cdot 10^{-3}$ моль/л (4); б: [ПСА] = $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, [ЛСН] = 0 (1), 4, 5 (2), 8, 9 (3), $30 \cdot 10^{-3}$ моль/л (4)

Рис. 3. Зависимость конверсии мономеров при полимеризации и сополимеризации во времени от соотношения [БА] : [МАК] при 333 К. [ЛСН] = $1 \cdot 10^{-2}$, [СА] = $2 \cdot 3 \cdot 10^{-2}$, [ПСА] = $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. 1 - 100 мол. % БА; 2 - 100 мол. % МАК; 3 - 40 мол. % МАК; 4 - 80 мол. % МАК

по инициатору $0,25 \pm 0,01$, по эмульгатору $0,40 \pm 0,05$. Эти данные отличаются от значений, предсказываемых теорией Смита – Эварта для малорастворимых мономеров (порядок по инициатору 0,4, а по эмульгатору 0,6).

Сложный характер зависимости скорости процесса от концентрации ПСА и ЛСН (рис. 2) связан с тем, что локальные зоны зарождения частиц в эмульсионной системе могут быть различными в зависимости от конкретных условий (концентрация эмульгатора, инициатора). В отсутствие эмульгатора (рис. 2, б, кривая 1) зарождение частиц и их нуклеация идет только в водной фазе, т. е. по гомогенному механизму. Стабилизация первичных частиц осуществляется полярными группами МАК и инициатора. На глубокой стадии конверсии (после 50%) процесс смещается из водной фазы в сформировавшиеся ПМЧ, при этом скорость реакции возрастает за счет более высокой концентрации мономеров в ПМЧ. С повышением

Таблица 1

**Кинетические параметры * эмульсионной сополимеризации БА с МАК
для различных соотношений компонентов смеси**

| T, K | $v_p \cdot 10,$ $\% \cdot c^{-1}$ | $\tau_{\text{инд}}$ мин ** | $v_p \cdot 10,$ $\% \cdot c^{-1}$ | $\tau_{\text{инд}}$ | $v_p \cdot 10,$ $\% \cdot c^{-1}$ | $\tau_{\text{инд}}$ | $v_p \cdot 10,$ $\% \cdot c^{-1}$ | $\tau_{\text{инд}}$ |
|--|--------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|---------------------|---|---------------------|--------------------------------------|---------------------|
| [БА] : [МАК] = 40 : 60 мол.% [ПСА] = 0,01, [ЛСН] = 0,1 моль/л | | | | | [БА] : [МАК] = 30 : 70 мол.% [ПСА] = 0,002, [ЛСН] = 0,011 моль/л | | | |
| | [СА] = 0 моль/л | [СА] = 0,23 моль/л | [СА] = 0 моль/л | [СА] = 0,023 моль/л | | | | |
| 323 | 3,15 | 2,0 | 1,06 | 10,0 | 1,4 | 1,4 | 1,85 | 1,6 |
| 328 | 3,80 | 1,9 | 1,26 | 8,6 | 1,53 | 0,8 | 1,88 | 0,9 |
| 333 | 5,90 | 1,6 | 1,5 | 5,1 | 2,24 | 0,5 | 2,23 | 0,5 |
| 338 | 6,48 | 1,2 | 1,76 | 3,8 | 2,69 | 0,4 | 2,72 | 0,4 |
| 343 | 6,95 | 0,9 | 2,18 | 3,2 | 3,28 | 0,3 | 2,92 | 0,3 |
| $E_a, kДж/моль$ | | | | | | | | |
| | 39 ± 4 | | 27 ± 5 | | 39,2 ± 1,2 | | 25 ± 3 | |
| $\lg v_0$ | | | | | | | | |
| | 5,8 ± 0,8 | | 4,4 ± 0,6 | | 5,5 ± 0,2 | | 3,1 ± 0,6 | |

* Кинетические данные рассчитывались на ЭВМ методом линейного регрессионного анализа.

** Индукционный период, определяемый величиной отрезка, отсекаемого на оси абсцисс, при продолжении либо начального участка постоянной скорости, либо участка максимальной скорости реакции (рис. 1).

Таблица 2

**Влияние высылающего агента на константу распределения
МАК * между водой и БА**

| [СА], моль/л | $K_{298} = [\text{МАК}]_{H_2O}/[\text{МАК}]_{\text{БА}}$ | K_{353} |
|--------------|--|-----------|
| 0 | 0,16 | — |
| 0,25 | 0,1 | — |
| 0,32 | 0,1 | 0,09 |
| 0,40 | 0,1 | 0,09 |
| 0,47 | 0,09 | — |
| 0,62 | 0,08 | — |

* $K_{298} = 0,25$ [8].

концентрации эмульгатора вклад гомогенной нуклеации уменьшается, основным местом нуклеации становятся мицеллы, и это следует из характера кинетических кривых (рис. 2, а, кривые 1–3; рис. 2, б, кривые 2–4); начальный прямолинейный участок сокращается, и кривые с повышением концентрации эмульгатора и инициатора быстрее выходят на участок с постоянной v_p .

Характерно, что в отсутствие СА порядок по эмульгатору ниже ($(0,23 \pm 0,01)$, чем в его присутствии, что еще раз подтверждает инициирование сополимеризации в водном растворе. В отсутствие СА повышается концентрация МАК в водной фазе, и соответственно выше скорость полимеризации в растворе, меньше период зарождения ПМЧ.

Эмульсионная полимеризация БА идет только по мицеллярному механизму. Это подтверждает характер кинетической кривой, представленной на рис. 3 (кривая 1): значительный индукционный период и резкий переход к участку максимальной v_p . Полимеризация МАК в данных условиях идет в водном растворе, что подтверждает совсем иной ход кривой полимеризации (кривая 2). При сополимеризации БА с МАК вероятнее всего совместное протекание двух процессов в зависимости от концентрации ЛСН и ПСА, как указано выше (кривые 3, 4).

Была изучена зависимость мгновенного состава сополимера от состава исходной смеси мономеров. По способу Файнемана – Росса [9] и использованием метода симметричных уравнений [10] рассчитаны эффективные относительные активности мономеров при сополимеризации при 343 К: $r_1=0,3\pm0,2$, $r_2=1,3\pm0,1$. При сополимеризации БА с МАК в диметилформамиде авторами работы [11] было найдено $r_1=0,5$, $r_2=1,43$, в толуоле $r_1=0,31$, $r_2=2,6$ [12]. Активность МАК при эмульсионной сополимеризации, как и при сополимеризации в растворе [11, 12] в ~4–5 раз выше, чем активность БА. Это свидетельствует о том, что в процессе сополимеризации происходит обогащение сополимера МАК. Следует заметить, что относительные активности мономеров, вероятно, будут зависеть от смещения процесса по мере увеличения конверсии из водной фазы в ПМЧ.

Полученные в данной статье результаты расширяют представление о механизме и топологии эмульсионной сополимеризации мономеров, обладающих различной активностью и растворимостью в водной фазе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юрженко А. И., Минц С. М. // Докл. АН СССР. 1945. Т. 47. № 2. С. 106.
2. Harkins W. // J. Amer. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 6. P. 1428; J. Polymer Sci. 1950. V. 5. № 1. P. 217.
3. Smith W. V., Ewart R. W. // J. Chem. Phys. 1948. V. 69. № 3. P. 592.
4. Елисеева В. И., Иванчев С. С., Кучанов С. И., Лебедев А. В. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. М., 1976. 239 с.
5. Павлюченко В. Н., Иванчев С. С. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 4. С. 715.
6. Елисеева В. И. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 2. С. 307.
7. Яблокова Н. В., Куликов С. А., Карпинская Т. П., Александров Ю. А. // Радикальные реакции МОС. Горький, 1986. С. 79.
8. Wesslaw H. G. // Makromolek. Chem. 1963. B. 69. № 11. S. 222.
9. Fineman M., Ross S. D. // J. Polymer Sci. 1950. V. 5. № 2. P. 269.
10. Израелев А. И., Брохина Э. Л., Роскин Е. С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 8. С. 1670.
11. Славницкая Н. Н., Семчиков Ю. Д., Рябов С. А. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 1. С. 23.
12. Рябов С. А., Славницкая Н. Н., Митрофанова Л. А., Семчиков Ю. Д. // Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров, Горький, 1977. № 2. С. 76.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
13.05.88

S. A. Kulikov, N. V. Yablokova, T. V. Nikolaeva, Yu. A. Aleksandrov

EMULSION COPOLYMERIZATION OF BUTYL ACRYLATE WITH METHACRYLIC ACID

Summary

Kinetic regularities of emulsion copolymerization of butyl acrylate and methacrylic acid initiated with ammonium persulfate in the presence of sodium lauryl sulfate as an emulsifier and ammonium sulfate as a salting-out agent have been studied. The data about the activation parameters of the process, mechanism of copolymerization, relative activities of monomers were obtained.