

УДК 541(127+64]:542.952

© 1991 г. Н. В. Кожевников, М. Д. Гольдфейн

**КИНЕТИКА ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ЕГО СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
С АКРИЛ- ИЛИ МЕТАКРИЛАМИДОМ**

Исследована кинетика эмульсионной гомо- и сополимеризации метилметакрилата с амидами акриловой или метакриловой кислот. Реакция характеризуется наличием гель-эффекта, приводящего к ускорению полимеризации при больших глубинах превращения. Величина гель-эффекта зависит от скорости инициирования, концентрации и природы эмульгатора. Показано, что формирование полимерно-мономерных частиц происходит по различным механизмам, соотношение между которыми определяется наличием водорастворимых сомономеров и величиной скорости инициирования. Зависимость кинетического порядка по эмульгатору от концентрации инициатора и сомономера обусловлена существованием бимолекулярного обрыва радикалов в водной фазе. Влияние амидов на эмульсионную полимеризацию связано с увеличением скорости роста в латексных частицах и вероятности обрыва цепи в водной фазе.

Эмульсионная полимеризация акриловых и метакриловых мономеров, обладающих относительно высокой растворимостью в воде, характеризуется рядом особенностей, отличающих ее от полимеризации нерастворимых в диспергирующей среде мономеров (таких, например, как стирол) [1]. Некоторые из этих особенностей, касающихся гомо- и сополимеризации метилакрилата (МА), отмечены в работе [2]. В данном исследовании рассмотрены кинетические закономерности эмульсионной полимеризации MMA и его сополимеризации с акриламидом или метакриламидом (МАА).

В качестве эмульгаторов использовали лаурилсульфат натрия (ЛС) в виде пасты и сульфированный оксиэтилированный алкилфенол С-10 с содержанием основного вещества 30 и 76,8% по массе соответственно. Инициатор — персульфат аммония (ПСА), диспергирующая среда — бидистиллят воды. Очистка мономеров и инициатора описана в работе [2]. Суммарная концентрация мономеров составляла 20% по массе. Основные методы исследования — дилатометрический, вискозиметрический, хроматографический и метод спектра мутности. Полимеризацию проводили в атмосфере гелия при 60°. Предварительно MMA и водный раствор остальных компонентов реакционных смесей освобождали от растворенного в них воздуха трехкратным повторением процедур замораживания, высоковакуумной откачки и размораживания в вакууме. Смешение растворов проводили в реакционном сосуде дилатометра непосредственно перед началом реакции.

Известно, что кинетические кривые эмульсионной полимеризации обычно состоят из трех участков, соответствующих различным стадиям эмульсионного процесса: формирования полимерно-мономерных частиц (ПМЧ), сопровождающегося увеличением скорости полимеризации; стационарной стадии, протекающей при постоянных числе латексных частиц  $N$ , концентрации мономера в них (поддерживаемой за счет поступления мономера из капель) и скорости реакции; стадии завершения процесса, наступающей после израсходования капель мономера [3]. Однако в настоящем исследовании было обнаружено, что кинетические кривые, как правило, имели более сложный характер: после стационарного участка вновь наблюдалось увеличение скорости реакции  $w$  и лишь затем происходило ее замедление (рис. 1). Относительная величина этого дополнительного ускорения зависела от условий проведения реакции (природы и концентрации эмульгатора и инициатора).

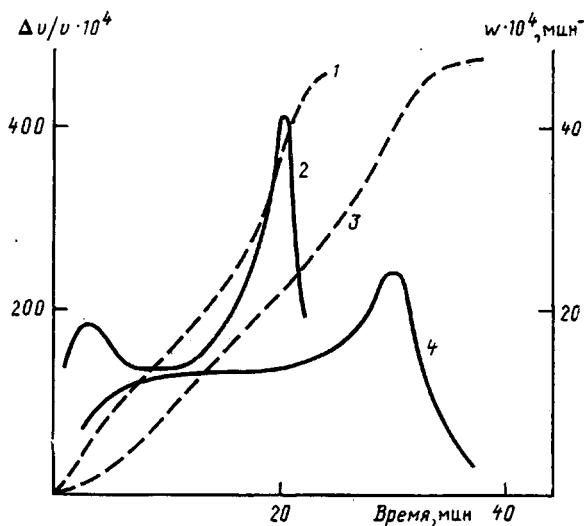


Рис. 1. Кинетические кривые (1, 3) и зависимости скорости реакции от времени (2, 4) при эмульсионной сополимеризации MMA с МАА.  $[MAA]=1\%$ ,  $[C-10]=1\%$ ,  $[PCA]=0,08\%$  (1, 2) и  $0,02\%$  (3, 4)

Увеличение скорости полимеризации при достаточно больших степенях превращения, вероятнее всего, связано с появлением гель-эффекта. Известно, что в эмульсионных системах могут реализовываться условия, при которых в частице латекса не происходит мгновенного обрыва цепи при входлении в нее второго радикала [4]. При этом в ПМЧ возможно одновременное существование нескольких растущих радикалов, взаимодействие между которыми происходит в условиях высокой вязкости, приводящих к возникновению гель-эффекта. Его величина зависит от скорости инициирования, размеров и числа частиц [3]. По мнению авторов работы [5], о вероятности возникновения гель-эффекта можно судить по величине параметра  $\alpha$ , равного отношению  $\rho V/k_o N$  ( $\rho$  — общая скорость поступления радикалов в частицы,  $V$  — средний объем латексных частиц,  $k_o$  — константа скорости бимолекулярного обрыва цепи). Увеличение скорости эмульсионной полимеризации, обусловленное ростом среднего числа радикалов в частицах, становится заметным при  $\alpha > 10^{-4}$ , а при  $\alpha > 10^{-2}$  наблюдается ярко выраженный гель-эффект. Согласно проведенной оценке, величина параметра  $\alpha$  во многих рассмотренных нами случаях была выше  $10^{-4}$ . Например, при полимеризации, описываемой кинетическими кривыми 1 и 3 (рис. 1),  $\alpha = 0,15$  и  $4,5 \cdot 10^{-3}$  соответственно (при расчете полагали, что  $k_o = 2,2 \cdot 10^7$  л/моль·с [6], константа распада ПСА составляет  $8,3 \cdot 10^{-6}$  с<sup>-1</sup> [7],  $\rho$  равна скорости образования радикалов в водной фазе).

При эмульсионной полимеризации высокое содержание полимера и обусловленная им вязкость достигаются в ПМЧ на начальных стадиях реакции. В связи с этим гель-эффект зависит от глубины превращения не так сильно, как при реакции в массе [5], и может не оказывать существенного влияния на форму кинетической кривой, что и наблюдалось при полимеризации МА [2]. Напротив, в случае MMA рост цепи, а следовательно, и размеров ПМЧ происходит значительно медленнее, поэтому условия для возникновения гель-эффекта создаются лишь при достаточно большой конверсии.

Амиды акриловой и метакриловой кислот незначительно и примерно одинаково влияют на стационарную скорость полимеризации MMA и скорость на стадии гель-эффекта. В присутствии С-10 скорости немножко уменьшаются (рис. 2), а в случае ЛС — увеличиваются с повышением концентрации сомономера.

На рис. 3 представлены зависимости скорости эмульсионной полимеризации и среднего радиуса  $r$  образующихся латексных частиц от содержа-

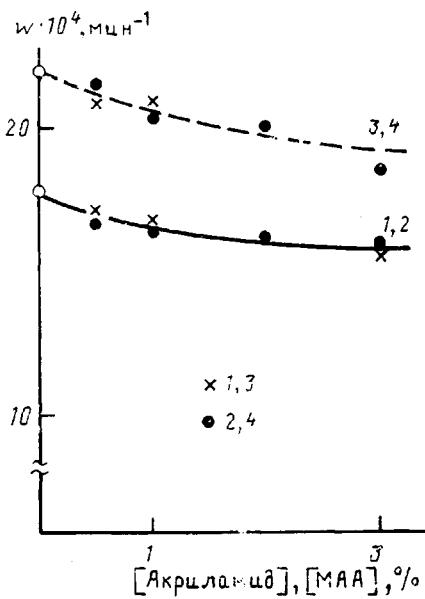


Рис. 2. Зависимость стационарной скорости (1, 2) и скорости на стадии гель-эффекта (3, 4) эмульсионной сополимеризации MMA с МАА (1, 3) и акриламидом (2, 4) от концентрации сомономера. [С-10]=2%, [ПСА]=0,02%

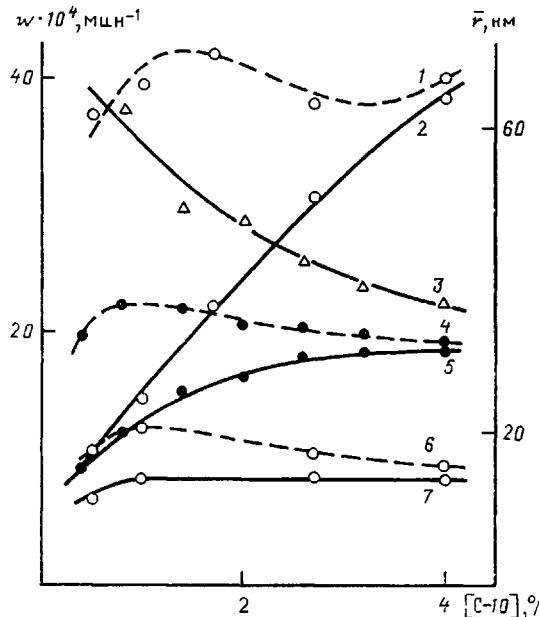


Рис. 3. Зависимость скорости на стадии гель-эффекта (1, 4, 6) стационарной скорости (2, 5, 7) и среднего радиуса латексных частиц (3) при эмульсионной гомо- (1, 2, 6, 7) и сополимеризации MMA с акриламидом (3-5) от концентрации эмульгатора С-10. [Акриламид]=1%, [ПСА]=0,08 (1, 2); 0,02 (3-5) и 0,005% (6, 7)

**ния эмульгатора С-10.** Увеличение концентрации эмульгатора приводит к росту стационарной скорости реакции, а скорость на стадии гель-эффекта проходит через максимум. Ослабление гель-эффекта при достаточно высоком содержании С-10, по-видимому, обусловлено происходящим при этом уменьшением размеров ПМЧ.

При использовании эмульгатора ЛС в эмульсии образуются значительно более мелкие полимерные частицы, чем в случае С-10, что отражается на величине гель-эффекта. Например, в присутствии ЛС скорость сополимеризации MMA с МАА на стадии гель-эффекта превышала стационарную

скорость в 1,4 раза ( $[ПСА]=0,15\%$ ,  $[ЛС]=1\%$  по массе). В тех же условиях, но при замене ЛС на С-10 они различались в 6 раз.

Порядок полимеризации MMA по концентрации эмульгатора С-10  $n_o=0,24$  (по данным по скорости на стационарной стадии реакции,  $[ПСА]=-0,02\%$  по массе). Это указывает на значительную роль гомогенной нуклеации в процессе формирования латексных частиц. При сополимеризации MMA с МАА или акриламидом порядок по эмульгатору равен 0,30 и 0,39 соответственно. Аналогичные эффекты при переходе от гомо- к сополимеризации находили и в случае МА [2]. В работах [1, 2] отмечалась необходимость учета обрыва олигомерных радикалов в водной фазе, особенно в случае сополимеризации с гидрофильными мономерами. Образующиеся в данных системах в водной фазе олигомерные радикалы обогащены водорастворимым мономером. Поэтому они лучше растворимы в воде и выделяются из раствора с образованием зародыша ПМЧ лишь при достаточно высоких степенях полимеризации, что снижает вероятность формирования латексных частиц по гомогенному механизму и увеличивает  $n_o$ .

Кроме того, амидные звенья олигомерных радикалов затрудняют их проникновение в мицеллы, наполненные в основном гидрофобным мономером. Все это приводит к увеличению времени пребывания радикалов в водной фазе и возрастанию роли квадратичного обрыва цепи. В результате должны уменьшиться количество латексных частиц в эмульсии и общая скорость полимеризации, так как меньшее число олигомерных радикалов оказывается в ПМЧ или в мицеллах с мономером и участвует в реакциях роста цепи. Действительно, проведенные измерения показали, что эмульсии, полученные при сополимеризации MMA с МАА и особенно с акриламидом, содержат значительно меньшее число латексных частиц, чем в случае гомополимеризации MMA. Например, число ПМЧ в 1 см<sup>3</sup> указанных эмульсий составляет соответственно  $10^{15}$ ,  $0,5 \cdot 10^{15}$  и  $1,8 \cdot 10^{15}$  ( $[МАА]==[акриламид]=1\%$ ,  $[ПСА]=0,02\%$ ,  $[С-10]=2,5\%$  по массе). Однако рост цепи в ПМЧ в случае сополимеризации, по-видимому, протекает с более высокой скоростью, чем при гомополимеризации MMA, поскольку амиды характеризуются более высокой константой скорости роста цепи  $k_p$  (MMA – 190, МАА – 800, акриламид – 18 000 л/моль·с, 25° [6]).

Таким образом, под действием сомономера скорость эмульсионной полимеризации MMA имеет тенденцию, с одной стороны, к снижению (из-за увеличения скорости обрыва цепи в водной фазе), а с другой стороны, к увеличению (вследствие более высокой скорости реакции роста цепи). Наложение этих факторов, вероятно, и приводит к малой зависимости скорости от концентрации амидов.

Хроматографическим методом найдены коэффициенты распределения акриламида и МАА между водой и MMA, равные соответственно 11 и 3. Следовательно, указанные сомономеры находятся в основном в водной фазе и их влияние на скорость реакции роста цепи в эмульсионных условиях должно быть меньшим по сравнению с полимеризацией в растворе. Особенно это относится к акриламиду, концентрация которого в ПМЧ ниже, чем в случае МАА. Тем не менее и при сополимеризации с этим мономером наблюдается компенсация его негативного влияния на скорость реакции, по-видимому, вследствие более высокой величины  $k_p$  у акриламида по сравнению с MMA и МАА.

Существование бимолекулярного обрыва цепи в водной фазе эмульсионной системы обусловливает зависимость  $n_o$  от концентрации инициатора [2]. Это связано с тем, что при относительно низкой скорости инициирования в водной фазе создаются благоприятные условия для возникновения олигомеров с достаточно большой длиной цепи, способных образовывать ПМЧ по механизму гомогенной нуклеации. Зависимость  $n_o$  от концентрации ПСА обнаружена и при эмульсионной полимеризации MMA. Найдено, что с повышением концентрации инициатора от 0,02 до 0,08% происходит увеличение  $n_o$  от 0,24 до 0,6; а при  $[ПСА]=0,005\%$  скорость полимеризации практически не зависит от концентрации эмульгатора (рис. 3).

Исследовано влияние концентрации инициатора на эмульсионную гомо- и сополимеризацию MMA. Оказалось, что оно существенно зависит

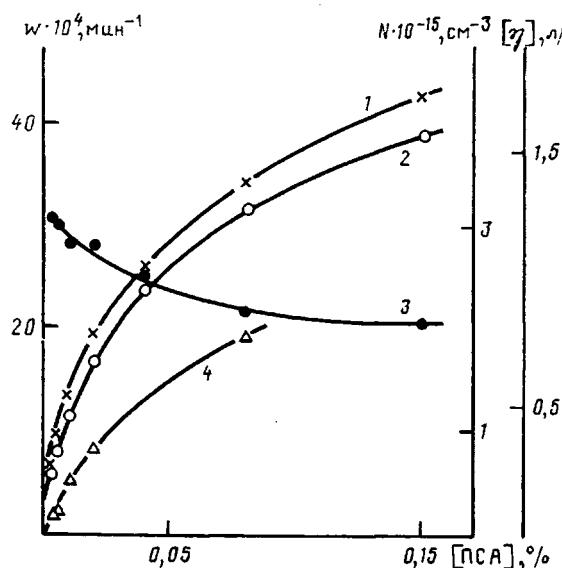


Рис. 4. Зависимость стационарной скорости (1, 2), характеристической вязкости (3) и числа латексных частиц (4) полимера, образующегося при эмульсионной сополимеризации MMA с МАА (1) и гомополимеризации (2–4) от концентрации инициатора.  $[\text{МАА}] = [\text{ЛС}] = 1\%$

от природы эмульгатора. В присутствии ЛС стационарная скорость реакции и число частиц увеличиваются, а молекулярная масса полимера уменьшается с ростом содержания ПСА (рис. 4), что соответствует классическим представлениям о влиянии инициатора на указанные величины. Порядок реакции по концентрации инициатора оказался несколько выше теоретически ожидаемой величины (0,53 и 0,46 при гомополимеризации MMA и его сополимеризации с МАА), но согласуется с литературными данными [6].

Ранее уже отмечалось, что соотношение скоростей гомо- и сополимеризации в присутствии ЛС противоположно тому, что наблюдалось с эмульгатором С-10. ЛС обладает значительно более высокой эмульгирующей способностью. В его присутствии реакция протекает быстрее и содержит больше латексных частиц. Поэтому увеличивается вероятность проникновения олигомерных радикалов из водной фазы в мицеллы или ПМЧ и снижается роль бимолекулярного обрыва цепи в воде. В этих условиях во влиянии амидов на реакцию должна сильнее проявляться тенденция к увеличению скорости полимеризации, обусловленная более высокой скоростью роста цепи в латексных частицах.

В отличие от ЛС в присутствии эмульгатора С-10 стационарная скорость полимеризации вначале растет по мере увеличения концентрации ПСА, а затем, достигнув некоторого максимального значения, начинает уменьшаться. Скорость на стадии гель-эффекта возрастает во всем рассмотренном диапазоне концентраций инициатора и отличие ее от стационарной скорости становится все более значительным (рис. 5). Эти эффекты наблюдаются как для гомо-, так и для сополимеризации. С увеличением концентрации инициатора изменяется и число латексных частиц в эмульсии. Причем указанные изменения симбатны изменениям стационарной скорости полимеризации (рис. 5). Корреляция изменений числа латексных частиц именно со стационарной скоростью полимеризации подтверждает сделанный ранее вывод, согласно которому наблюдаемое при достаточно больших степенях превращения ускорение процесса не связано с ростом числа частиц, а относится к проявлению гель-эффекта.

В области больших концентраций ПСА, при которых происходит снижение числа латексных частиц и стационарной скорости полимеризации, форма кинетических кривых изменяется. В этих условиях скорость реакции вначале увеличивается, затем уменьшается до стационарной величи-

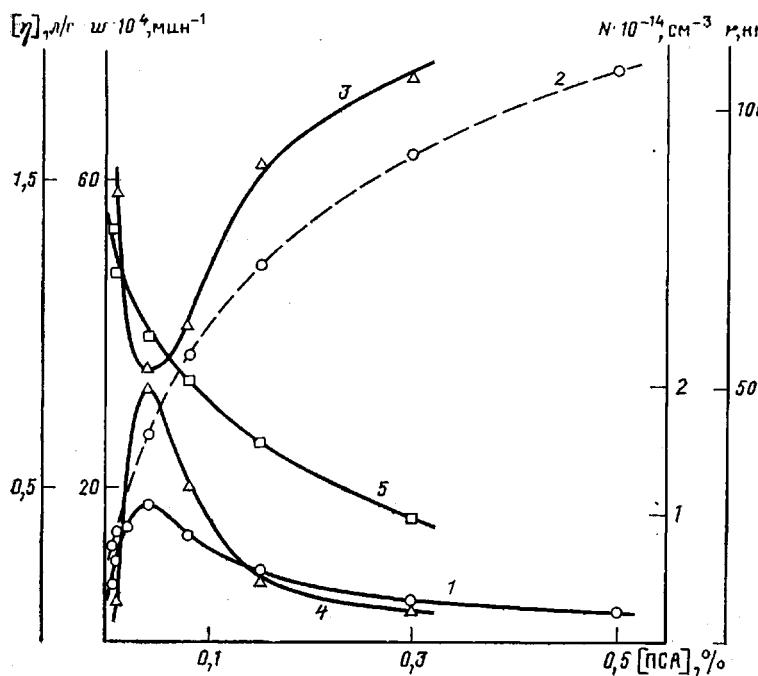


Рис. 5. Зависимость стационарной скорости (1), скорости на стадии гель-эффекта (2), среднего радиуса (3) и числа (4) латексных частиц, а также характеристической вязкости полимера (5), полученных при эмульсионной полимеризации MMA, от концентрации инициатора.  $[C-10] = 1\%$

ны. После этого она вновь возрастает из-за гель-эффекта и, наконец, уменьшается при завершении реакции (рис. 1, кривые 1 и 2). Первое из наблюдаемых снижений скорости полимеризации, по-видимому, обусловлено флокуляцией ПМЧ, когда при высокой скорости инициирования и быстром увеличении числа и размеров ПМЧ эмульгатор оказывается неспособным эффективно стабилизировать полимерные частицы. Этот эффект возможен при эмульсионной полимеризации полярных мономеров, для которых характерна высокая скорость реакции и низкая адсорбция эмульгатора, в результате чего рост общей поверхности ПМЧ может происходить быстрее, чем сорбция эмульгатора [8]. В результате флокуляции происходит увеличение размеров латексных частиц (рис. 5), что в сочетании с высокой скоростью инициирования способствует увеличению гель-эффекта.

Указанные аномальные явления обнаружены лишь в присутствии эмульгатора С-10. При использовании более эффективного эмульгатора ЛС они отсутствуют или имеют место при более высоких концентрациях ПСА, находящихся за пределами рассмотренной нами области концентраций.

Изменения характеристической вязкости растворов образующихся полимеров  $[\eta]$  с ростом скорости инициирования коррелируют с изменениями скорости полимеризации на стадии гель-эффекта (рис. 5).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гольдфайн М. Д., Кожевников Н. В., Трубников А. В. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2035.
- Кожевников Н. В., Гольдфайн М. Д., Зюбин Б. А., Трубников А. В. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 6. С. 1272.
- Иванчев С. С. Радикальная полимеризация. Л., 1985. 280 с.
- Gardon J. P. // J. Polymer Sci. A-1. 1968. V. 6. № 3. P. 665, 687.
- Friis N., Hamielec A. E. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1975. V. 16. № 1. P. 192.

6. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. 2-е изд. М., 1966. 300 с.
7. Носов Э. Ф. // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. № 11. С. 2921.
8. Елисеева В. И., Иванчев С. С., Кучанов С. И., Лебедев А. В. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. М., 1976. 238 с.

Саратовский государственный  
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию  
14.02.91

N. V. Kozhevnikov, M. D. Gol'dfein

KINETICS OF EMULSION POLYMERIZATION  
OF METHYL METHACRYLATE AND ITS COPOLYMERIZATION  
WITH ACRYL- AND METHACRYLAMIDE

S u m m a r y

Kinetics of emulsion homo- and copolymerization of methyl methacrylate with acryl- and methacrylamide has been studied. The reaction is characterized by the presence of the gel effect resulting in the acceleration of polymerization at high conversions. The magnitude of the gel effect depends on the rate of initiation, concentration and nature of emulsifier. Formation of polymer-monomer particles is shown to proceed following different mechanisms, their contributions depend on the presence of water-soluble comonomers and on the value of the initiation rate. The dependence of the kinetic order towards the emulsifier on the initiator and comonomer concentration is a result of the bimolecular termination of radicals in the water phase. Amides effect on the emulsion polymerization is related with an increase of the propagation rate in latex particles and of the probability of the chain termination in the water phase.