

УДК 541.64:547.39

© 1991 г. С. А. Куликов, Н. В. Яблокова, Ю. А. Александров

**ВЛИЯНИЕ ИНГИБИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ЭМУЛЬСИОННУЮ
(СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ БУТИЛАКРИЛАТА
И МЕТАКАРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

Исследовано влияние ингибирующих добавок гидрохинона и 1,4-бензохинона на кинетику и образование частиц в эмульсионной (со)полимеризации бутилакрилата с метакриловой кислотой. Обнаружен обратный порядок по эмульгатору. Приведено объяснение этому факту. Показано, что присутствие гидрохинона (5-10% по отношению к инициатору) благоприятно сказывается на кинетических параметрах процесса сополимеризации. Добавки бензохинона ухудшают характеристики сополимера (увеличивают содержание гомополимера в нем).

Широкое применение в стабилизации мономеров находят ингибиторы фенольной и хиноидной структуры, предотвращающие или замедляющие нежелательные окислительные превращения мономеров [1]. При синтезе полимеров очистка от ингибитора — вынужденная стадия, удороажающая процесс. В этой связи знание путей превращения ингибитора в реальной полимеризующейся системе всегда представляет большой интерес.

В литературе практически отсутствуют сведения о роли и поведении ингибиторов в эмульсионных системах [2-6]. Полной ясности в этом вопросе нет.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния гидрохинона (ГХ) и 1,4-бензохинона (БХ) на кинетические закономерности и образование частиц в эмульсионной (со)полимеризации бутилакрилата (БА) и метакриловой кислоты (МАК), инициируемой персульфатом аммония (ПСА). Кинетические закономерности эмульсионной (со)полимеризации БА и МАК в отсутствие ингибитора описаны ранее [7].

Мономеры БА и МАК очищали по общепринятым методикам и затем подвергали ректификации перед употреблением. Содержание основного вещества в них было не ниже 99,5%. ПСА дважды перекристаллизовывали из воды, содержание основного вещества составило 99,9%. В качестве эмульгатора использовали готовый препарат — лаурилсульфонат натрия (ЛСН) без дополнительной очистки. ГХ дважды возгоняли в вакууме перед употреблением, $T_{пл}=169-171^{\circ}$. БХ перекристаллизовывали из воды и лигроина. $T_{пл}=115-116^{\circ}$.

Кинетику (со)полимеризации БА и МАК изучали дилатометрическим методом при следующих соотношениях компонентов: мономерная фаза : вода = 1 : 9, [ПСА] = 2,2 · 10⁻³, [ЛСН] = (0,5-5,5) · 10⁻² моль на 1 лтр смеси. Концентрацию ингибиторов вариировали в пределах (0,1-5,0) · 10⁻³ моль/л. Дилатометр предварительно продували аргоном, все компоненты смеси освобождали от растворенного кислорода и насыщали аргоном. Скорость полимеризации v_n рассчитывали по наклону участка максимальной скорости полимеризации в координатах конверсия α — время реакции t . Размер и число латексных частиц после завершения полимеризации определяли на приборе ФЭК-М по методике [8].

ПСА вступает с ГХ в окислительно-восстановительную реакцию [1], вследствие чего значительно увеличивается выход свободных радикалов в системе. На окисление одной молекулы ГХ требуется две молекулы ПСА, поэтому при соотношении [ГХ] : [ПСА] > 0,5 инициатор полностью расходуется на короткий промежуток времени (5-7 мин при 343 К). Повышение скорости инициирования увеличивает скорость полимеризации МАК в присутствии ГХ, причем тем в большей степени, чем выше концентрация ГХ (рис. 1). Запределивание кривых 2 и 3 связано с полным исчерпанием инициатора. Чем выше концентрация ГХ, тем быстрее расходуется ПСА, полимеризация не успевает развиться и как следствие —

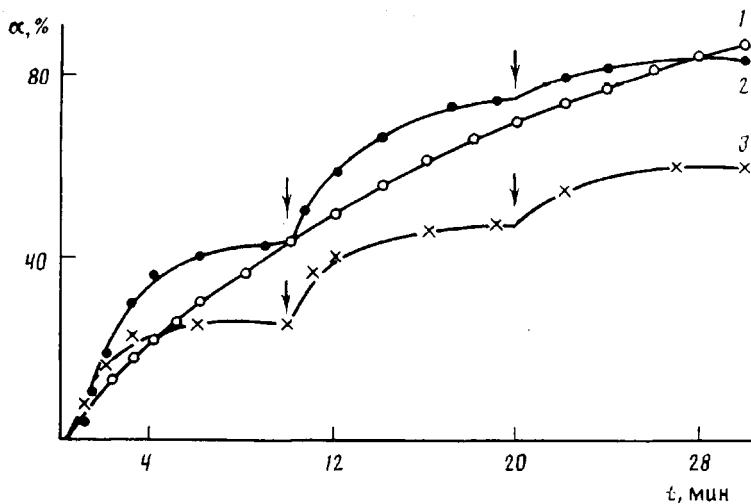


Рис. 1. Полимеризация МАК, инициированная ПСА ($2,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л), в отсутствие (1) и в присутствии $2,2 \cdot 10^{-3}$ (2) и $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л ГХ (3) при 333 К. Стрелками отмечены моменты внедрения новых порций ПСА

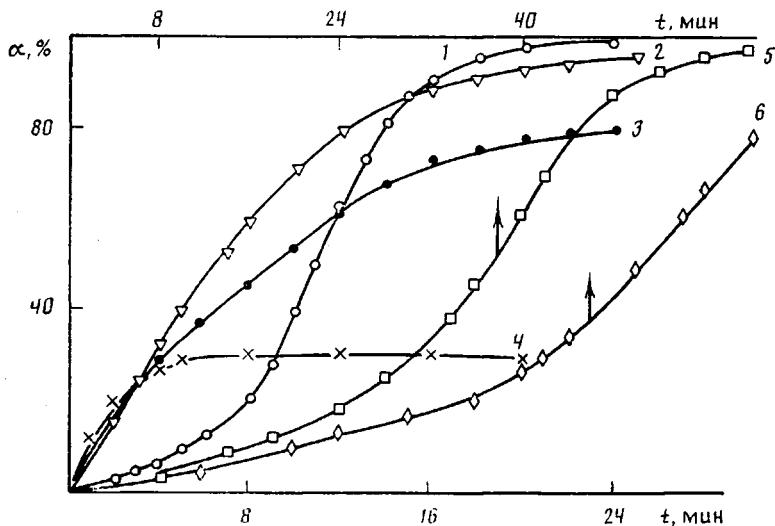


Рис. 2. Влияние ГХ и БХ на сополимеризацию БА с МАК (50 : 50 мол. %), инициируемую ПСА ($2,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л). $[ЛСН]=1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Кривые 1-4 сняты при $[ГХ]=0; 0,6; 1,1$ и $2,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л соответственно; $[БХ]=2,2 \cdot 10^{-4}$ (5) и $4,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л (6). $T=333$ К

более низкая «ступенька» кривой 3 по сравнению с кривой 2. При введении новой порции инициатора (при $t=10$ или 20 мин) полимеризация начинается вновь. Постепенное уменьшение высоты ступенек вызвано уменьшением текущей концентрации мономера и накоплением продукта окисления ГХ бензохинона, который является ингибитором полимеризации.

На рис. 2 представлено влияние концентрации ГХ и БХ на скорость сополимеризации БА с МАК. В присутствии ГХ исчезает S-образный характер кривой сополимеризации, что связано с высокой начальной скоростью инициирования. Сополимеризация начинается сразу с максимальной скоростью (кривые 2 и 3 по сравнению с кривой 1). Как и в случае полимеризации МАК, сополимеризация не доходит до конца при больших концентрациях ГХ (кривая 4).

Накопление БХ в системе приводит к уменьшению максимальной скорости сополимеризации, характерной для развития процесса в полимерно-мономерных частицах (ПМЧ). Полагаем, что отсутствие S-образного характера кривой сополимеризации в присутствии ГХ связано с измене-

Таблица 1

Влияние концентрации эмульгатора на параметры (со)полимеризации БА и МАК
 $([\text{ПСА}] = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; [\text{ГХ}] = [\text{БХ}] = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л; } 333 \text{ К})$

$[\text{ЛСН}] \cdot 10^2$, моль/л	Скорость полимеризации $v_p \cdot 10^2$, %/с								
	БА			МАК			БА+МАК (1 : 1)		
	без добавок	в присутствии		без добавок	в присутствии		без добавок	в присутствии	
	ГХ	БХ		ГХ	БХ		ГХ	БХ	
0	—	—	—	6,1	7,5	3,7	10,2	—	—
0,46	17,5	19,5	4,4	—	—	3,3	19,2	12,0	11,4
0,91	20,6	15,6	4,0	6,5	10,2	2,8	24,1	11,6	8,6
1,82	24,2	12,9	3,7	6,6	11,8	3,3	28,8	9,4	8,2
3,64	30,2	10,8	3,2	6,6	13,5	3,6	33,6	5,8	7,6
5,50	—	—	—	—	—	4,0	—	—	7,2
n	0,3	-0,3	-0,16	0	0,2	0,2	0,25	-0,31	-0,14

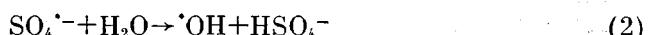
нием механизма зарождения ПМЧ. Если в отсутствие ГХ процесс начинается с гомополимеризации МАК в водном растворе и медленного развития сополимеризации в мицеллах [7], то в присутствии ГХ сокращается время развития реакции в водной фазе, сополимеризация в мицеллах начинается практически сразу и развивается в ПМЧ, так как из-за увеличения скорости инициирования возрастает доля олигомеров МАК, обладающих поверхностно-активными свойствами. Как следствие этого, БА раньше вовлекается в процесс сополимеризации в мицеллах.

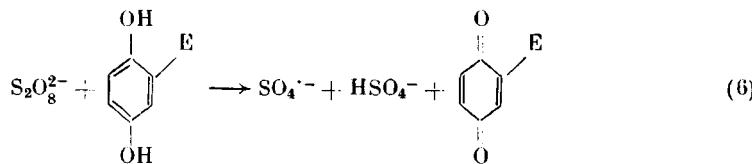
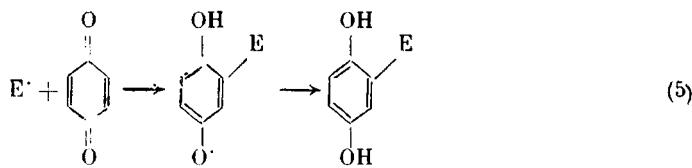
Повышение концентрации БХ (рис. 2, кривые 5 и 6) приводит к увеличению времени выхода кривой сополимеризации на максимальную скорость и уменьшению максимальной скорости процесса. БХ не подавляет полностью процесс полимеризации МАК, а лишь снижает его скорость, т. е. выступает как замедлитель полимеризации. ГХ выступает скорее как компонент инициирующей системы.

Механизм зарождения ПМЧ в присутствии БХ остается прежним, о чем свидетельствует сохранившийся S-образный характер кривой сополимеризации. Но доля сополимеризации в ПМЧ уменьшается (уменьшение отрезка максимальной скорости, характерной для развития процесса полимеризации в ПМЧ). Таким образом, добавки БХ увеличивают долю гомополимера МАК в продукте.

Нами обнаружен обратный порядок зависимости скорости сополимеризации от концентрации эмульгатора в присутствии ГХ или БХ. Аналогичный факт замечен ранее в работе [3]. Скорость сополимеризации уменьшается с увеличением концентрации ЛСН. Этот факт нельзя объяснить с позиций классической теории эмульсионной полимеризации [9]. Результаты по влиянию концентрации ЛСН на скорость (со)полимеризации БА и МАК в присутствии ГХ и БХ представлены в табл. 1.

Обратный порядок n по эмульгатору проявляется только для БА и смеси мономеров, содержащих БА, т. е. для малорастворимого в воде мономера, полимеризующегося по мицеллярному механизму. Для МАК, хорошо растворимой в воде, этого не наблюдается. МАК полимеризуется в растворе и поэтому в отсутствие БХ (ГХ) эмульгатор практически не влияет на скорость процесса. В присутствии БХ (ГХ) возрастание v_p с увеличением концентрации эмульгатора обусловлено увеличением скорости инициирования за счет следующих реакций:



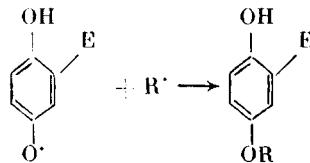


(E – эмульгатор).

Реакции (1)–(4) известны в литературе и подробно прокомментированы в обзоре [10]. Процесс (5) описывает захват радикала бензоином [1]. Реакция (6) – быстрая окислительно-восстановительная реакция, ответственная за увеличение v_n . В присутствии БХ скорость полимеризации МАК с ростом концентрации эмульгатора вначале падает, а затем возрастает (табл. 1, столбец 7). Переход в зависимости v_n от концентрации ЛСН связан с переходом плохо растворимого в воде БХ в мицеллы эмульгатора. Критическая концентрация мицеллообразования для ЛСН составляет $1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Уменьшение скорости полимеризации БА с ростом концентрации эмульгатора в присутствии БХ или ГХ, как отмечалось, с классической точки зрения на эмульсионную полимеризацию необъяснимо. Классическая теория предсказывает повышение скорости процесса с ростом концентрации эмульгатора, что связано с увеличением числа мицелл и ПМЧ, а значит и центров полимеризации [9].

Нами обнаружено, что в присутствии ГХ или БХ с ростом концентрации эмульгатора число частиц в изучаемой системе не увеличивается, как того требует теория, а уменьшается (табл. 2). Авторы работы [3] для сополимеризации БА с акрилонитрилом нашли увеличение числа частиц с ростом концентрации эмульгатора в присутствии ГХ. В работе [4] отмечается рост размера частиц и уменьшение их числа при эмульсионной полимеризации метилметакрилата и бутилметакрилата в присутствии ингибитора. Мы предлагаем следующее объяснение данного факта. Так как БХ лучше растворим в мономерной фазе, он сосредотачивается в мицеллах в непосредственном окружении молекул эмульгатора. При проникновении радикалов из водной фазы в мицеллы или ПМЧ осуществляются реакции (5) и (6). С повышением концентрации эмульгатора в системе и на поверхности ПМЧ увеличивается вероятность протекания этих реакций и образования ингибитора, обладающего поверхностно-активными свойствами. Он выступает как ловушка свободных радикалов, препятствуя проникновению радикалов из водной фазы в мицеллы или ПМЧ.



Таким образом, с ростом концентрации эмульгатора затрудняется проникновение свободных радикалов к мономеру, растет число «мертвых» частиц, не участвующих в полимеризации. Это приводит к уменьшению скорости полимеризации и сокращению количества латексных частиц N после завершения полимеризации (табл. 2).

Для полимеризации МАК в растворе, а также для случаев сополимеризации БА с МАК с высоким содержанием последнего (более 70 мол. % МАК в смеси мономеров), когда процесс полимеризации раз-

Таблица 2

Зависимость размера и числа латексных частиц полимера БА и сополимера БА с МАК от концентрации эмульгатора
 $[ПСА] = 2,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[БХ] = [ГХ] = 2,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 333 К)

$[ЛСН] \cdot 10^2$, моль/л	$r \cdot 10^7, M/N \cdot 10^{-11}, \text{см}^{-3}$			
	БА в присутствии		БА+МАК (1 : 1) в присутствии	
	ГХ	БХ	ГХ	БХ
0,46	2,9/9,8	5,0/1,9	4,0/3,8	2,8/10,9
0,91	3,2/7,3	5,2/1,7	4,9/2,0	3,6/5,1
1,82	3,4/6,1	5,5/1,4	5,7/1,3	5,6/1,4
3,64	3,6/5,1	5,8/1,2	5,4/1,5	6,4/0,9

вивается не в мицеллах, обратного порядка n по эмульгатору не наблюдается.

Кривые сополимеризации БА с МАК в присутствии ГХ приведены на рис. 3. При изменении соотношения мономеров изменяется характер кривых. При концентрации МАК в смеси мономеров ≥ 24 мол. % (кривая 2) исчезает индукционный период, обусловленный недостатком эмульгатора, при $[МАК] \geq 50$ мол. % исчезает S-образный характер кривых сополимеризации, падает максимальная скорость процесса. Как отмечалось ранее [2, 7], при этом происходит образование большого числа олигомеров, которые являются центрами зарождения ПМЧ, где начинается сополимеризация. В работе [3] также отмечается, что при сополимеризации БА с акрилонитрилом в присутствии ГХ сополимер при малых конверсиях в меньшей степени обогащен звенями водорастворимого акрилонитрила, чем в отсутствие ГХ.

Таким образом, небольшие добавки ГХ (5-10% по отношению к инициатору) благоприятно сказываются на кинетических параметрах сополимеризации растворимых и нерастворимых в воде мономеров и, вероятно, должны улучшать свойства сополимера. Если мономеры полимеризуются по мицеллярному механизму, небольшие добавки ГХ снижают время выхода процесса на максимальную скорость, при этом увеличение концентрации эмульгатора не способствует повышению скорости полимеризации.

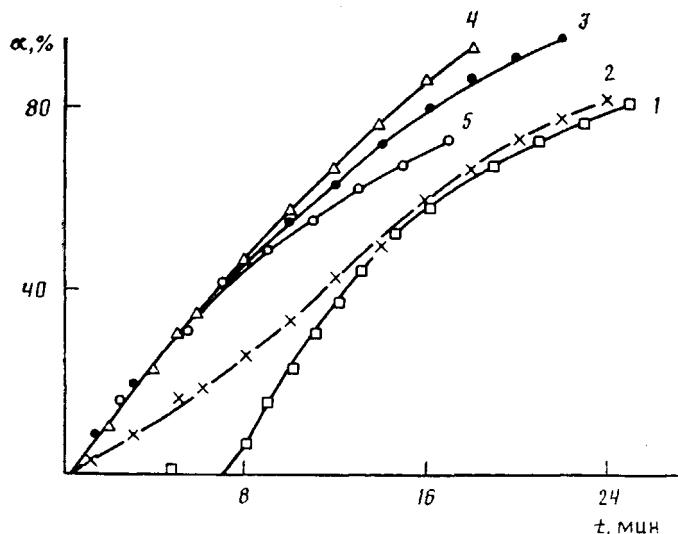


Рис. 3. Влияние соотношения БА с МАК на скорость сополимеризации в присутствии ГХ при 333 К. $[ПСА] = 2,2 \cdot 10^{-3}$, $[ЛСН] = 9,4 \cdot 10^{-3}$, $[ГХ] = 2,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Кривые 1-5 сняты при $[МАК] = 0, 24, 50, 76$ и 100 мол. % в мономерной фазе

БХ уменьшает скорость (ко)полимеризации, увеличивает время выхода на максимальную скорость, ухудшает характеристики продукта, увеличивает содержание гомополимера в сополимере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долгоплоск Б. А., Тинякова Т. И. // Генерирование свободных радикалов и их реакции. М., 1982. С. 94.
2. Жуков Н. П., Павлов Н. В., Елисеева В. И. // Коллоид. журн. 1979. Т. 41. № 4. С. 654.
3. Čapek I., Barton J. // Makromolek. Chem. 1985. B. 186. № 6. S. 1297.
4. Barton J., Juranicova V. // Makromolek. Chem. 1989. B. 190. № 4. S. 763.
5. Čapek I. // Makromolek. Chem. 1989. B. 190. № 4. S. 789.
6. Čapek I., Barton J. // Chem. Papers. 1986. V. 40. № 1. P. 45.
7. Куликов С. А., Яблокова Н. В., Николаева Т. В., Александров Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2322.
8. Слоним И. Л. // Оптика и спектроскопия. 1960. Т. 8. № 1. С. 98.
9. Smith W. V., Ewart R. H. // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. № 3. P. 592.
10. Кисленко В. Н., Берлин А. А. // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. № 1. С. 3.

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

Поступила в редакцию
13.04.90

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

INFLUENCE OF INHIBITING ADDITIVES ON EMULSION (CO)POLYMERIZATION OF BUTYL ACRYLATE AND METHACRYLIC ACID

S u m m a r y

Influence of hydroquinone and 1,4-benzoquinone inhibiting additives on kinetics and formation of particles in emulsion (co)polymerization of butyl acrylate with methacrylic acid has been studied. The reversed order towards the emulsifier is observed and this fact is explained. The presence of hydroquinone (5-10% towards the initiator) is shown to affect positively the kinetic parameters of copolymerization. The benzoquinone additives have the negative effect (increase the content of the homopolymer in the copolymer).