

УДК 541.64:547.538.141

(C) 1991 г. М. С. Царькова, И. А. Грицкова

**ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
 α,β,β -ТРИФТОРСТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ
 ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ**

Изучена эмульсионная полимеризация α,β,β -трифторстирола в присутствии четвертичных аммониевых солей. Установлено, что под действием этих добавок возрастает эффективность инициирования, что, в свою очередь, приводит к увеличению числа полимерно-мономерных частиц в системе и, как следствие, к возрастанию скорости полимеризации и ММ образующихся полимеров. Предложен механизм действия четвертичных солей аммония, заключающийся в диффузионном переносе инициирующих ион-радикалов из водной фазы к границе раздела мономер – водный раствор эмульгатора. Показано, что введение в реакционную систему тетрастиламмонийбромида увеличивает эффективность формирования полимерно-мономерных частиц также при безэмульгаторной полимеризации трифторстирола.

Теория Медведева о роли поверхностных явлений и протекании полимеризации в адсорбционных слоях эмульгатора была предложена им на основании изучения эмульсионной полимеризации мало растворимых в воде мономеров, в частности стирола. Развитие эта теория получила при исследовании полимеризации одного из наиболее гидрофобных мономеров – α, β, β -трифторстирола (ТФС) [1].

Политрифторстирол обладает целым рядом ценных свойств: химической, гидролитической и термоокислительной стойкостью в сочетании с растворимостью во многих органических растворителях, а также волокнообразующей способностью. Из него изготавливают ультратонкий фильтрующий материал ФПФС, который применяют в пищевой, медицинской и микробиологической промышленности.

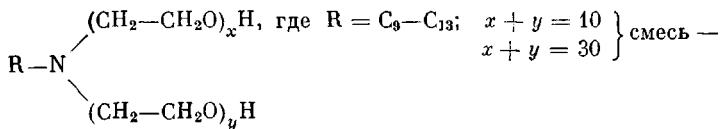
Известно, что скорость эмульсионной полимеризации и ММ полимеров, получаемых этим методом, в значительной степени зависят от механизма формирования полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) и способа проведения процесса. До настоящего времени остается дискуссионным вопрос о механизме образования частиц при полимеризации ТФС, что затрудняет поиск путей синтеза ПТФС с заданным комплексом свойств. В связи с этим проведение работ, направленных на выявление условий, определяющих получение полимеров с высокой ММ при обеспечении достаточной скорости процесса, является актуальной задачей.

α,β,β -Трифторстирол – технический продукт, полученный пиролитическим способом, обрабатывали в вакууме прокаленной окисью кальция, а затем переконденсировали в вакууме. Степень чистоты мономера контролировали хроматографически.

Поверхностно-активные вещества. Алкилсульфонат натрия Е-30 (n - $C_{15}H_{31}SO_3Na$) – импортный продукт, применяли без дополнительной очистки.

Оксигидрированный цетиловый спирт Ц-20 ($C_{16}H_{33}(CH_2CH_2O)_{20}OH$) синтезировали из цетилового спирта и окиси этилена в присутствии NaOH (0,5% от веса спирта).

Оксигидрированный третичный алкиламин БР-10-30



**Влияние ТЭАБ на кинетику полимеризации ТФС в присутствии эмульгаторов различной природы
(Концентрация эмульгатора 4% (в расчете на водную фазу))**

Эмульгатор	ТЭАБ, мол.%	$\omega_{\text{п.}} \text{ %/ч}$	$M \cdot 10^{-6}$
Ц-20	—	0,9	1,7
	0,12	2,5	3,5
БР-10-30	—	2,4	3,8
	0,12	2,6	5,0
Е-30	—	1,9	3,6
	0,12	4,6	7,2

технический продукт, соответствовавший ТУ-6-14-19-376-81, использовали без дополнительной очистки.

Инициатор — персульфат калия, применяли квалификации х.ч., содержание основного вещества 99,9%.

Четвертичные аммониевые соли — тетраметиламмонийбромид (ТМАБ) и тетраэтиламмонийбромид (ТЭАБ), использовали продукт квалификации ч.

Скорость полимеризации ТФС определяли дилатометрическим методом. Эмульсию создавали вращением магнитной мешалки в широкой части дилатометра. Характеристическую вязкость растворов ПТГФС определяли методом вискозиметрии. ММ рассчитывали по формуле $[\eta] = 1,38 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,67}$ (метилэтилкетон, 25°). Молекулярно-массовое распределение ПТГФС определяли методом ГПХ на приборе фирмы «Waters» (модель 200).

Известно, что четвертичные аммониевые соли используют в межфазном катализе в качестве катализаторов-переносчиков [2, 3]. Их принципиальное отличие от традиционных катализаторов — способность ускорять реакцию за счет увеличения концентрации частиц в гомогенной фазе или на границе раздела. Представляло интерес использовать эти соединения при эмульсионной полимеризации ТФС в условиях гетерогенного процесса.

В работе использовали четвертичные соли аммония с метильным и этильным радикалом. Эти соединения из-за малой длины радикала обладают небольшой поверхностной активностью, т. е. не являются катионактивными эмульгаторами, что позволяет рассматривать их действие вне связи со стабилизацией частиц.

На первом этапе работы была исследована полимеризация ТФС в присутствии различных эмульгаторов — ионогенного (Е-30) и неионных (Ц-20 и БР-10-30) с добавкой ТЭАБ, концентрация которого составляла 0,12 мол.% от веса мономера. Результаты опытов приведены в таблице.

Полученные данные показали, что введение ТЭАБ в эмульсионную систему, стабилизированную эмульгаторами Е-30 и Ц-20, позволяет повысить скорость полимеризации и ММ полученных полимеров более чем в 2 раза. В случае использования в качестве ПАВ БР-10-30 скорость процесса не меняется при добавлении ТЭАБ, а ММ несколько увеличивается.

Механизм действия четвертичных ониевых солей в межфазном катализе, как известно, сводится к образованию ионной пары между четвертичным аммониевым катионом и анионом реагента, растворенным в водной фазе, которая в силу большей липофильности ониевых катионов частично переходит в органическую фазу [2]. Реакция аниона в органической фазе с подходящим электрофилом позволяет ониевому катиону вернуться в воду за новым анионом и т. д.

Можно предположить, что ониевый катион образует ионную пару с анион-радикалом SO_4^{2-} , инициирующим полимеризацию, и способствует его адсорбции на заряженной границе раздела фаз. Таким образом, ТЭАБ облегчает взаимодействие инициатора и мономера, т. е. увеличивает эффективность инициирования, что ведет в свою очередь к возрастанию общей скорости полимеризации вследствие увеличения числа ПМЧ.

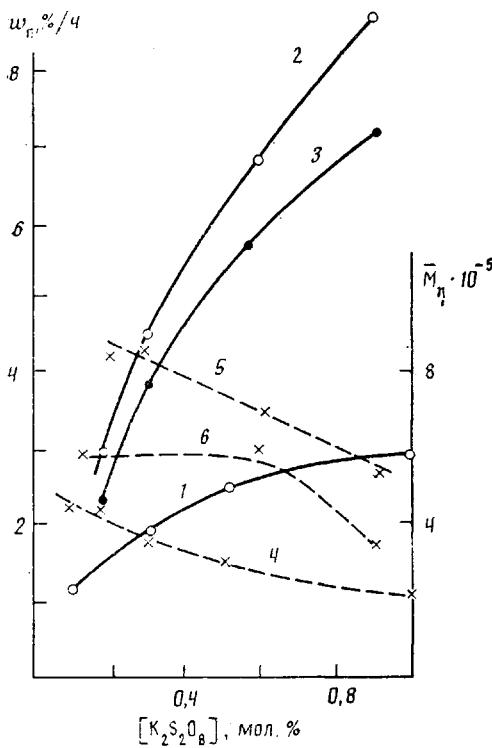


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации ТФС (1–3) и молекулярной массы ПТФС (4–6) от концентрации инициатора $K_2S_2O_8$ без добавки (1, 4), в присутствии ТМАБ (2, 5) и ТЭАБ (3, 6). $[TMAB] = [TEAB] = 0,1 \text{ мол. \%}$

Для проверки этого предположения была изучена зависимость скорости полимеризации и ММ полимера от концентрации персульфата калия в присутствии и в отсутствие четвертичных аммониевых солей ТМАБ и ТЭАБ (рис. 1). Как видно из приведенных данных, с увеличением концентрации инициатора в присутствии ТМАБ и ТЭАБ скорость процесса резко возрастает. ММ полимеров в присутствии ТМАБ уменьшается с увеличением содержания персульфата калия, а в присутствии ТЭАБ остается неизменной до концентрации инициатора 0,6 мол.%, а затем уменьшается.

Порядок реакции по инициатору, рассчитанный на основании приведенных результатов, составляет 0,5 при полимеризации без добавок и 0,7 в присутствии четвертичных аммониевых солей.

При полимеризации ТФС в присутствии ТЭАБ и инициировании маслорастворимым инициатором – ДАК не наблюдается увеличения скорости процесса и ММ полимера, что подтверждает предложенный механизм действия четвертичных аммониевых солей (рис. 2).

Для уточнения этого механизма было изучено влияние концентрации четвертичных солей аммония на скорость процесса, молекулярную массу ПТФС и средний диаметр частиц латекса, определенный методом электронной микроскопии. Результаты эксперимента приведены на рис. 3 и 4. Из рисунков видно, что скорость полимеризации и ММ возрастают при увеличении содержания добавки до 0,3%, а затем меняются незначительно. Диаметр частиц при этом уменьшается. Как указывалось выше, в присутствии ониевых солей возрастает число ПМЧ (за счет увеличения эффективности инициирования), а размер их уменьшается. Вследствие этого снижается вероятность попадания в них первичных радикалов, т. е. уменьшается вероятность обрыва цепи, что и приводит к возрастанию молекулярной массы ПТФС в присутствии четвертичных солей аммония.

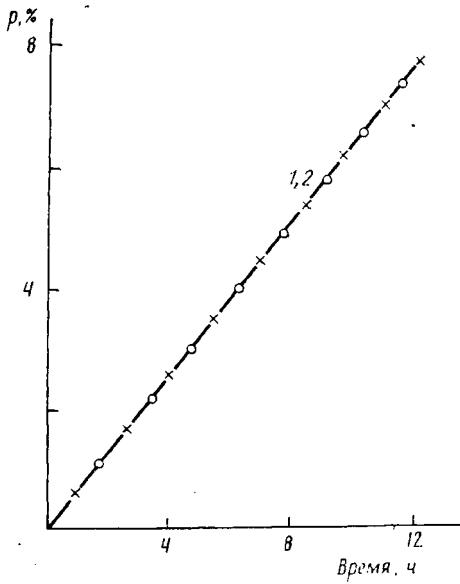


Рис. 2. Кинетика полимеризации ТФС под действием ДАК:
1 – без добавки, 2 – с добавкой ТМАБ. [ДАК] = 1%

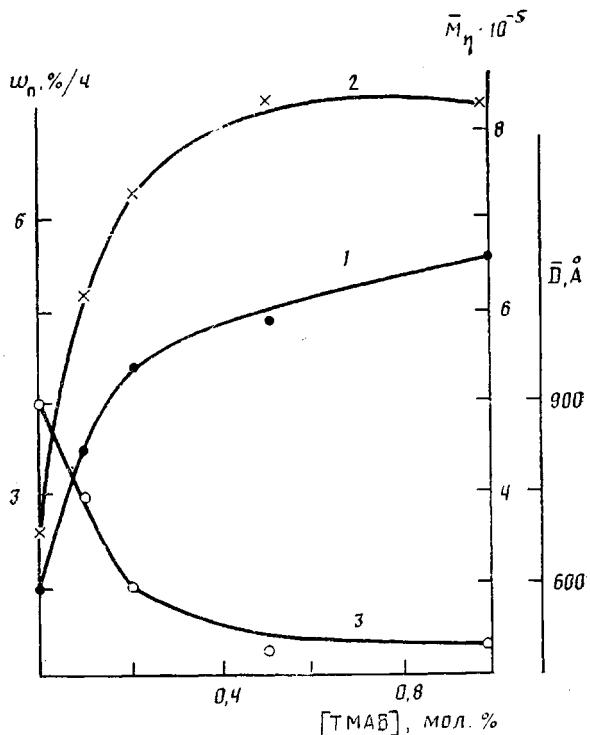


Рис. 3. Влияние концентрации ТМАБ на скорость полимеризации ТФС (1), молекулярную массу ПТФС (2) и средний диаметр частиц (3)

Влияние концентрации эмульгатора Е-30 на скорость полимеризации и ММ полимеров показано на рис. 5. Как видно из приведенных данных, введение в систему ТМАБ и ТЭАБ не приводит к изменению характера зависимости скорости процесса и ММ полимеров от содержания ПАВ.

Введение четвертичных ониевых солей в реакционную систему позволяет получать полимер с довольно узким ММР. Полидисперсность такого образца 2,4.

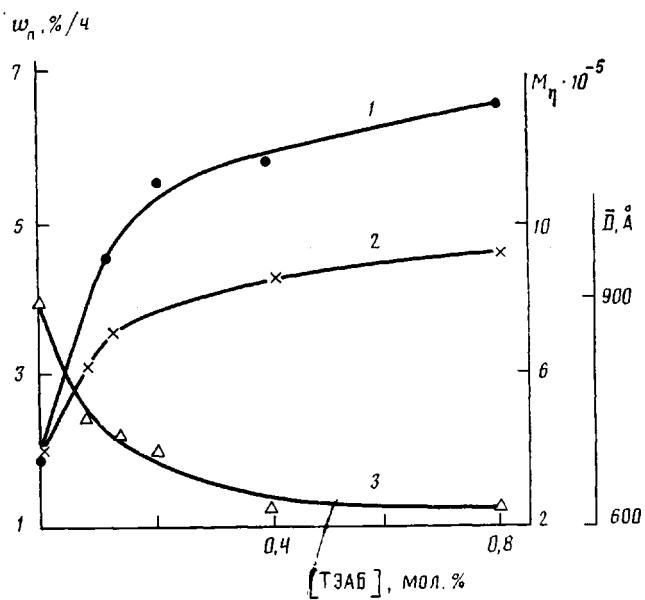


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации ТФС (1), молекулярной массы ПТФС (2) и среднего диаметра частиц (3) от концентрации ТЭАБ

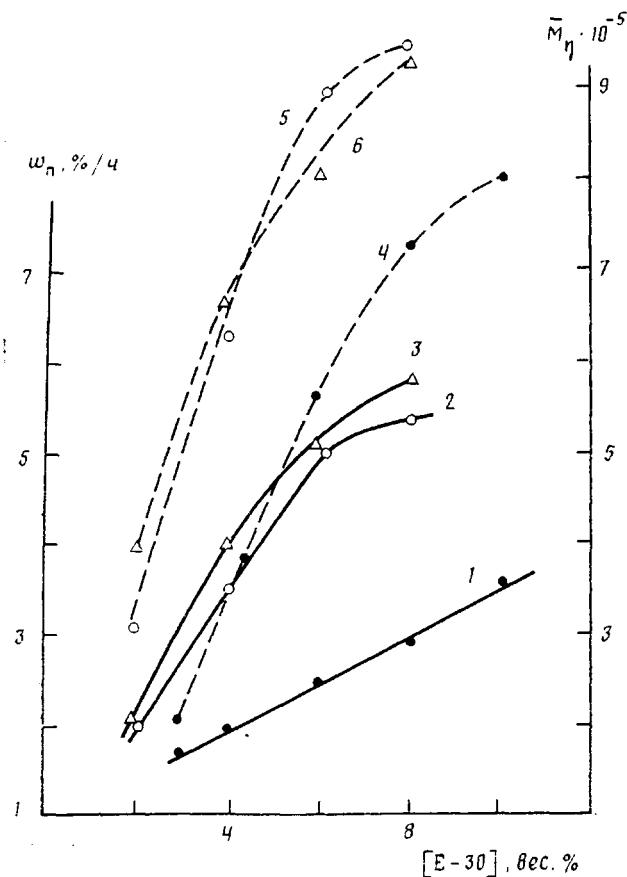


Рис. 5. Влияние концентрации Е-30 на скорость полимеризации ТФС (1-3) и молекулярную массу ПТФС (4-6) без добавки (1, 4), в присутствии ТМАБ (2, 5) и в присутствии ТЭАБ (3, 6). [ТМАБ]=[ТЭАБ]=0,1 мол. %

Интересные результаты были получены при безэмульгаторной полимеризации ТФС. Оказалось, что в отсутствие ТЭАБ полимеризация практически не идет, и образуются только олигомерные продукты. В присутствии ТЭАБ (0,2% на мономер) удалось получить полимер с $M=80\,000$ и полидисперсностью $M_w/M_n=1,6$. Эти данные в согласии с ранее сформулированными представлениями показывают, что в присутствии ТЭАБ формирование ПМЧ происходит значительно эффективнее, чем в его отсутствие. Действие этой добавки проявляется уже при очень низких концентрациях трифторстирольных олигомеров, содержащих в конце цепи сульфогруппу, которые в этих системах выполняют роль эмульгатора.

Таким образом, из совокупности полученных результатов следует, что повысить скорость полимеризации ТФС и молекулярную массу ПТФС можно, вводя в реакционную систему четвертичные аммониевые соли.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Царькова М. С., Грицкова И. А., Никитина Т. С., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2609.
2. Юфит С. С. Механизм межфазного катализа. М., 1984. 264 с.
3. Вебер В., Гоккель Г. Межфазный катализ в органическом синтезе. М., 1980. 327 с.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
11.01.91

M. S. Tsar'kova, I. A. Gritskova

EMULSION POLYMERIZATION OF α, β, β -TRIFLUOROSTYRENE IN THE PRESENCE OF QUATERNARY AMMONIUM SALTS

Summary

Emulsion polymerization of α, β, β -trifluorostyrene in the presence of quaternary ammonium salts has been studied. Under the action of these additives the efficiency of initiation is shown to increase, the number of polymer-monomer particles in the system increases too and as a result the rate of polymerization and MM of formed polymers enhance. The mechanism of action of quaternary salts is proposed related with the diffusional transfer of initiating ion-radicals from the water phase to the monomer – emulsifier aqueous solution interphase. Introducing of tetraethylammonium bromide into the system is shown to enhance the efficiency of formation of polymer-monomer particles also in polymerization of trifluorostyrene without any emulsifier.