

УДК 541.64 : 547.39

© 1992 г. Н. В. Кожевников, Б. А. Зюбин, В. И. Симонцев,
Ю. И. Булкин, Н. Н. Горюнова, А. Н. Дворников,
Т. П. Белова

ЭМУЛЬСИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ С АЛЛИЛАКРИЛАТОМ

С привлечением литературных и экспериментальных данных обсуждены особенности сополимеризации акрилатов с мономерами, содержащими две способные к полимеризации связи C=C. Влияние аллилакрилата на кинетику эмульсионной полимеризации этил- и бутилакрилата существенно зависит от способа инициирования реакции (персульфат аммония, система персульфат аммония – тиосульфат натрия). Найдены константы сополимеризации. Показано, что степень ненасыщенности звеньев аллилакрилата в сополимере не зависит от условий синтеза, что согласуется с найденными значениями кинетических параметров сополимеризации.

Одним из направлений создания реакционноспособных полимеров является использование полифункциональных компонентов в полимеризационных системах, в частности несопряженных 1,6-диенов. Известно, что их полимеризация приводит к образованию насыщенных циклических структур по механизму меж- и внутримолекулярного роста цепи [1]. Кроме того, мономерные звенья могут входить в полимерные молекулы и в результате раскрытия только одной из двойных связей с сохранением ненасыщенности в боковых группах [2]. Содержание остаточных двойных связей значительно выше, а вероятность циклизации – ниже в случае несимметричных диенов [3]. Рост цепи при полимеризации таких мономеров в общем случае описывается десятью реакциями, включая присоединение к различным двойным связям двух типов линейных радикалов, их циклизацию и линейный рост двух типов циклических радикалов [4]. Однако существует различная вероятность участия той или иной двойной связи диена в реакции линейного роста. Например, при полимеризации аллиловых эфиров (мет)акриловой кислоты реакция идет главным образом по (мет)акриловой связи, а аллильная связь C=C сохраняется в боковой цепи полимерной молекулы или участвует во внутримолекулярной циклизации [5]. Причем винильные радикалы, содержащие аллильную двойную связь, труднее вступают в реакцию циклизации, чем аллильные радикалы, имеющие акрильную двойную связь [3, 4]. Реакция еще более усложняется, если учесть, что циклизация 1,6-диенов может идти с образованием не только шести-, но и пятичленных циклов [5, 6].

Несопряженные диены легко вступают в реакцию сополимеризации с виниловыми мономерами [7, 8]. Природа и концентрация сомономера влияют на степень циклизации и растворимость образующегося полимера.

В настоящей работе исследована эмульсионная сополимеризация этил- или бутилакрилата с аллилакрилатом дилатометрическим, хроматографическим

граф «Цвет-101» методами, а также методами химического анализа и спектра мутности (спектрофотометр СФ-26).

Этил- и бутилакрилат очищали по стандартной методике (освобождение от стабилизатора, осушение, перегонка при пониженном давлении в токе пертного газа). Аллилакрилат синтезировали перезерификацией метилакрилата аллиловым спиртом (катализатор – *n*-толуолсульфокислота). После ректификации (73°/24 кПа) продукт содержал 98,2% аллилакрилата, ($n_D^{20} = 1,4320$). В качестве диспергирующей среды использовали бидистиллят воды. Эмульгатор – ионон АФ₉₋₁₂С с содержанием основного вещества 84,2%. Инициирование полимеризации осуществляли персульфатом аммония (ПСА) либо окислительно-восстановительной системой ПСА – тиосульфат натрия. Суммарная концентрация мономеров составляла 20 мас.%. Полимеризацию проводили на воздухе, а также в бескислородных условиях. В последнем случае мономеры и водные растворы остальных компонентов реакции избавляли от растворенного в них воздуха многократным повторением процедур замораживания, высоковакуумной откачки и размораживания в вакууме. В качестве количественной характеристики скорости полимеризации использовали величину уменьшения относительного объема полимеризата на стационарной стадии реакции за единицу времени.

Определение содержания двойных связей в сополимере проводили методом бромирования в органических средах (хлороформ, уксусная кислота) выделенного из эмульсии, очищенного и высущенного полимера монобромидом иода (метод Гануса [9, 10]) с последующим ѹодометрическим титрованием избытка галоидирующего агента.

Проведенные исследования показали, что инициированная ПСА сополимеризация этил- или бутилакрилата с аллилакрилатом протекает с меньшей скоростью, чем их гомополимеризация. Замедление реакции при увеличении содержания аллилакрилата (при постоянной суммарной концентрации мономеров) происходит как в бескислородных условиях, так и на воздухе. Наблюдаемые во втором случае индукционные периоды практически не зависят от концентрации аллилакрилата (рис. 1). Образующийся в его присутствии сополимер имеет более низкую растворимость, которая ухудшается с ростом содержания аллилакрилата.

Известно, что для получения растворимых полимеров из диеновых мономеров полимеризацию следует проводить в сильно разбавленных растворах [2]. Причем сополимеры несопряженных диенов с виниловыми мономерами, как правило, имеют более низкую растворимость, обусловленную сшиванием макромолекул за счет двойных связей С=С в боковой цепи сополимера [11]. Растворимость понижается с увеличением содержания диена и глубины полимеризации [7]. В настоящей работе полимеризацию проводили при достаточно низкой концентрации мономеров в реакционной среде. Однако необходимо учитывать, что в случае эмульсионной полимеризации основным местом роста полимерных цепей являются полимерно-мономерные частицы, в которых независимо от общего содержания мономеров, устанавливается стационарная концентрация, близкая к концентрации мономеров при полимеризации в массе [12], т. е. эмульсионную полимеризацию в этом смысле можно рассматривать как микроблочную. Высокая концентрация мономера в зоне реакции увеличивает вероятность образования частично спинтого полимера.

Судя по литературным данным [8], увеличение температуры реакции способствует циклонполимеризации несопряженных диенов, приводящей к образованию хотя и растворимого, но не содержащего связей С=С полимера. В то же время с ростом температуры увеличивается вероятность сшивания макромолекул. Исходя из этого, можно предположить, что при понижении температуры реакции должна увеличиваться степень ненасыщенности и растворимости полимеров.

Проведение полимеризации при низких температурах требует специальных способов инициирования. В нашей работе для этих целей была применена окислительно-восстановительная система ПСА – тиосульфат натрия. На рис. 1 показано влияние аллилакрилата на эмуль-

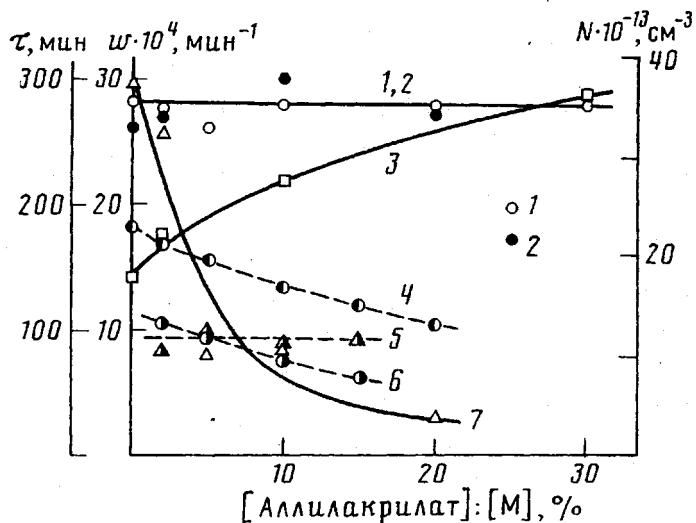


Рис. 1. Зависимость скорости w (1, 2, 4, 6), индукционного периода τ (5, 7) и числа латексных частиц N (3) при инициированной ПСА (4–6) и системой ПСА – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (1–3, 7) эмульсионной сополимеризации этилакрилата с аллилакрилатом на воздухе (2, 5–7) и в бескислородных условиях (1, 3, 4) от концентрации аллилакрилата. $[\text{ПСА}] = 2 \cdot 10^{-2}$ (1–3, 7) и $4 \cdot 10^{-2}$ моль/л (4–6); $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; [неон, г] = 1,2%; $T = 25$ (1–3, 7) и 40° (4–6)

сционную полимеризацию этилакрилата, инициированную указанной системой. Несмотря на понижение температуры, полимеризация протекала с более высокой скоростью, чем при инициировании одним ПСА (с концентрацией, равной суммарной концентрации обоих компонентов системы). Причем увеличение доли аллилакрилата, в отличие от ранее рассмотренного случая, практически не оказывало влияния на скорость реакции, но увеличивало число латексных частиц в 1 см³ эмульсии и сокращало индукционный период, вызванный действием кислорода. Полимеризация на воздухе и в бескислородных условиях протекала с близкими скоростями. Сополимер, полученный в этих условиях, имел несколько лучшую растворимость, а образование небольшого количества коагулума наблюдалось при более высоком содержании аллилакрилата, чем при инициировании полимеризации одним ПСА. Аналогичные эффекты в зависимости от способа инициирования характерны и для сополимеризации аллилакрилата с бутилакрилатом.

Сокращение индукционного периода и рост числа латексных частиц с увеличением концентрации аллилакрилата в случае реакции, инициируемой системой ПСА – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, по-видимому, связаны с влиянием этого мономера на скорость инициирования. Однако постоянство скорости полимеризации при увеличивающемся числе полимерно-мономерных частиц может достигаться при одновременном уменьшении скорости реакции роста цепи. Этот эффект обусловливает замедление сополимеризации при увеличении содержания аллилакрилата в случае инициирования одним ПСА, а неизменность индукционного периода указывает на то, что аллилакрилат не влияет на скорость расхода ПСА. Таким образом, влияние аллилакрилата на брутто-кинетику его сополимеризации с этил- или бутилакрилатом обусловлено снижением скорости образования радикалов в системе ПСА – тиосульфат натрия.

Эффективные энергии активации сополимеризации под действием

инициирующей системы оказались равными 29 и 27 кДж/моль для этил- и бутилакрилата соответственно ($[аллилакрилат]:[M] = 0,1$).

Согласно литературным данным [13], строгое кинетическое описание сополимеризации с участием сомономера, содержащего две способные к полимеризации связи, в общем случае оказывается очень сложным, так как реакция роста состоит из 17 отдельных стадий. Поэтому при обработке экспериментальных данных с целью нахождения кинетических параметров процесса пользуются различными упрощающими допущениями. Так, при высокой склонности к циклизации радикалов, образующихся из несопряженных диенов, можно полагать, что сомономеры взаимодействуют только с циклической формой радикала диена. В этом случае оказывается справедливым обычное уравнение состава для бинарных систем, но определяемые константы сополимеризации характеризуют реакции циклического радикала диена и радикала сомономера [14, 15]. Обычное уравнение сополимеризации также может быть использовано, если константы сополимеризации радикала с открытым звеном и циклического радикала равны между собой [16]. Судя по данным работ [15, 16], указанные условия реализуются при сополимеризации с участием некоторых симметричных дивинильных соединений.

В случае несимметричных диенов часто полагают, что межмолекулярный рост осуществляется в основном по одной из двух связей $C=C$ [8]. Поэтому из четырех возможных типов радикалов, образующихся из молекул диена (двух линейных и двух циклических), рассматривают лишь один линейный и один циклический радикал [14], т. е. кроме обычных для реакции сополимеризации четырех реакций роста учитывают еще реакцию циклизации и две реакции роста циклического радикала (со «своим» и «чужим» мономерами). Некоторые виниловые мономеры, участвуя в реакции сополимеризации с несопряженными диенами, значительно подавляют циклизацию, как это происходит, например, при сополимеризации аллилакрилата со стиролом или метилакрилатом. В результате и в таких системах описание кинетики сополимеризации может быть проведено с использованием обычных соотношений для бинарных систем [8]. Такой подход осуществлен при исследовании кинетики сополимеризации аллилметакрилата с различными виниловыми мономерами [7]. В связи с этим мы также приобрели циклизацией аллилакрилатных радикалов и при определении констант сополимеризации использовали метод Келена – Тюдеша [17]. Причем о составе сополимера судили по составу остаточных сомономеров в полимеризате, определяемому хроматографически. Оказалось, что для системы аллилакрилат – этилакрилат $r_1=1,05$ и $r_2=0,8$; для системы аллилакрилат – бутилакрилат $r_1=1,13$ и $r_2=0,37$.

На основании результатов исследований сополимеров, проведенных методом бромирования с целью определения количества двойных связей в полимере, были рассчитаны степени ненасыщенности сополимера, равная мольной (численной) доле мономерных звеньев в сополимере, имеющих связь $C=C$, а также мольная доля Y звеньев аллилакрилата в сополимере, сохранивших одну двойную связь. Оказалось, что величина Y практически не зависит от условий синтеза полимера, а именно от природы сомономера, соотношения концентраций мономеров, температуры реакции (рис. 2 и 3), способа и скорости инициирования, концентрации эмульгатора. Степень ненасыщенности сополимера линейно возрастает при увеличении содержания аллилакрилата в реакционной смеси, причем эти зависимости для этил- и бутилакрилата близки. В среднем около 70–75% звеньев аллилакрилата сохраняют после проведения полимеризации связь $C=C$. Следовательно, часть радикалов аллилакри-

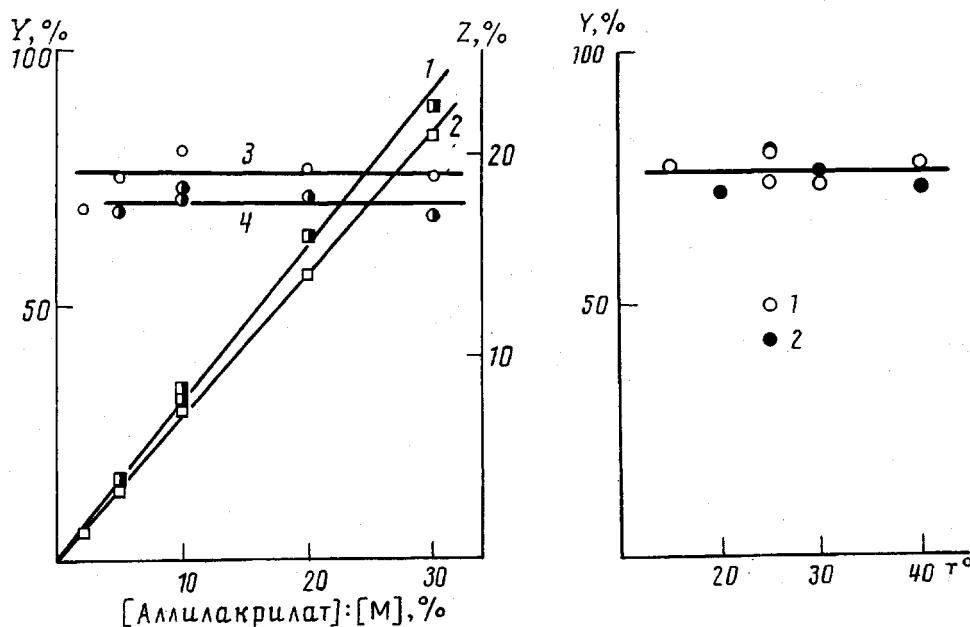


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Зависимость степени ненасыщенности Z сополимера бутилакрилаталлилакрилат (1) и этилакрилат - аллилакрилат (2), а также степени ненасыщенности звеньев аллилакрилата в сополимере этилакрилат - аллилакрилат (3) и бутилакрилат - аллилакрилат (4) от концентрации аллилакрилата. $\{PCA\} = \{Na_2S_2O_3\} = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. $T = 25$.

Рис. 3. Зависимость степени ненасыщенности звеньев аллилакрилата в сополимере этилакрилат - аллилакрилат (1) и бутилакрилат - аллилакрилат (2) от температуры реакции. $[аллилакрилат] : [M] = 0,1$; $\{PCA\} = \{Na_2S_2O_3\} = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $\{\text{неонол}\} = 1,2\%$.

лата участвует в реакции циклизации и найденные без ее учета константы сополимеризации имеют лишь оценочный характер.

Если полагать, что в реакции сополимеризации участвуют один линейный и один циклический радикал аллилакрилата, то доля звеньев этого мономера в сополимере, содержащих двойные связи, может быть определена следующим образом:

$$Y = \frac{(k_{11} - k_{12})[\text{аллилакрилат}] + k_{12}[M]}{(k_{11} - k_{12})[\text{аллилакрилат}] + k_{12}[M] + k_c},$$

где k_{11} , k_{12} – константы скорости присоединения к линейному радикалу аллилакрилата «своего» и «чужого» мономера соответственно, k_c – константа циклизации радикала.

Из приведенного уравнения следует, что изменение концентрации аллилакрилата при сохранении неизменной суммарной концентрации мономеров не будет влиять на величину Y , если $k_{11} = k_{12}$, т. е. если радикал аллилакрилата взаимодействует с акриловой связью другой его молекулы примерно с той же скоростью, что и с молекулой этил- и бутилакрилата. Этот вывод хорошо согласуется с найденными величинами констант сополимеризации, поскольку величина $r_i = k_{11}/k_{12}$ при сополимеризации с обоями акрилатами оказалась близкой к единице.

Отсутствие зависимости степени ненасыщенности аллилакрилатных звеньев от температуры указывает на близость энергий активации реакций взаимодействия радикала аллилакрилата с собственной аллиль-

ной двойной связью (циклизация) и с акриловой двойной связью сополимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коноваленко В. В., Иванчев С. С. // Реакции в полимерных системах/Под ред. Иванчева С. С. Л., 1987. С. 6.
2. Аскаров М. А., Рашидова С. Ш., Джалилов В. Т., Трубицына С. Н. Регулирование процессов радикальной полимеризации. Ташкент, 1975. 235 с.
3. Trossarelli L., Guaita M., Priola A. // Ricerca scient. 1966. V. 36. № 10. P. 993.
4. Trossarelli L., Guaita M., Priola A. // Ricerca scient. A. Pt. 2. 1965. V. 8. № 3. P. 379.
5. Matsumoto A., Ishido H., Oiwa M. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1982. V. 20. № 11. P. 3207.
6. Matsumoto A., Taho M., Ishido H. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1983. V. 21. № 2. P. 609.
7. Воробьев А. И. // Химия и физикохимия высокомолекулярных соединений. Уфа 1987. С. 32.
8. Rätsch M., Stephan L. // Plast und Kautschuk. 1971. B. 18. № 8. S. 572.
9. Сиггина С., Ханна Дж. Г. Количественный органический анализ по функциональным группам. М., 1983. С. 310.
10. Кромптон Т. Анализ пластиков. М., 1988. С. 258.
11. Саядян А. Г., Боязчян М. Г., Киноян Ф. С. // Арм. хим. журн. 1971. Т. 24. № 8. С. 732.
12. Иванчев С. С. Радикальная полимеризация. Л., 1985. 280 с.
13. Urushido K., Matsumoto A., Oiwa M. // J. Polymer. Sci. Polymer Chem. Ed. 1981. V. 19. № 2. P. 245.
14. Roovers J., Smets G. // Makromolek. Chem. 1963. B. 60. S. 89.
15. Hua J. C. H., Miller L. // J. Polymer Sci. 1961. V. 55. № 161. P. 197.
16. Smets G., Deval N., Hous P. // J. Polymer Sci. A. 1964. V. 2. № 1. P. 4835.
17. Kelen T., Tüdös F. // J. Macromolec. Sci. Chem. 1975. V. 9. № 1. P. 1.

Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
28.03.91

Саратовский филиал
Научно-исследовательского института
полимеров им. В. А. Каргина

N. V. Kozhevnikov, B. A. Zyubin, V. I. Simontsev,
Yu. I. Bulkin, N. N. Goryunova, A. N. Dvornikov,
T. P. Belova

EMULSION COPOLYMERIZATION OF ACRYLIC MONOMERS WITH ALLYL ACRYLATE

Summary

Features of copolymerization of acrylates with monomers containing two reactive C=C bonds are discussed. Effect of allyl acrylate on kinetics of emulsion polymerization of ethyl and butyl acrylates depends essentially on the way of initiation of the reaction (ammonium persulfate, ammonium persulfate - sodium thiosulfate system). Copolymerization constants are found. The degree of unsaturation of allyl acrylate units in copolymer is shown not to depend on synthesis conditions. This fact is confirmed by determined values of kinetic parameters of copolymerization.