

УДК 541.64:542.952

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ИНИЦИИРОВАННАЯ *трис*-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОМ МАРГАНЦА(III), В ЭМУЛЬСИЯХ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ АНИОНОАКТИВНЫМИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

© 1994 г. Аль-Садик Альмусрати, И. Н. Кириченко, П. А. Иванченко

Одесский государственный университет им. И.И. Мечникова  
270100 Одесса, ул. Петра Великого, 2

Поступила в редакцию 20.12.93 г.

Изучена кинетика полимеризации MMA, инициированной *трис*-ацетилацетонатом марганца(III), в эмульсиях, стабилизованных анионоактивными ПАВ различного строения. На основании кинетических данных измерения размеров частиц образующихся латексов и постоянства скорости полимеризации, рассчитанной на единицу объема водной фазы, сделано заключение о мицеллярном механизме процесса. Первичные радикалы при распаде инициатора образуются в водной фазе, что определяет кинетические закономерности полимеризации.

Большинство работ по эмульсионной полимеризации непредельных углеводородов, инициируемой *трис*-ацетилацетонатом марганца(III) (ТАМ), посвящено исследованию кинетики процесса с целью получения оптимальных физико-механических характеристик полимеров [1 - 4] и механизму образования и гибели радикалов в системе [5 - 7]. При этом круг используемых для эмульгирования ПАВ чрезвычайно узок, включает в основном неионогенные ПАВ и до настоящего времени практически отсутствуют сведения о влиянии природы и строения ПАВ на кинетические и топохимические особенности эмульсионной полимеризации, инициируемой хелатами марганца(III).

В связи с этим нами проведено изучение кинетики полимеризации MMA при использовании анионоактивных ПАВ различного строения: додецилсульфата, тетрадецилсульфата, октадецилсульфата натрия; додецилсульфоната, тетрадецилсульфоната натрия; каприната, миристата и пальмитата натрия.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что соли марганца(III) наиболее устойчивы в кислой среде [8] и эмульсионная полимеризация, инициируемая ими, протекает с максимальной скоростью при pH водной фазы порядка 3 - 4 [1, 9]. В то же время при этих значениях pH растворимый в мономере ТАМ приобретает способность к растворению в воде [10].

По этим причинам, приступая к изучению кинетических особенностей полимеризации MMA в присутствии ТАМ, мы в первую очередь рассмотрели его распределение между органической и

водной фазами при 293 К и pH 4. В качестве органической фазы использовали MMA. Водной фазой являлся ацетатный буферный раствор. Соотношение MMA : водная фаза равно 1 : 1. Контроль за изменением концентрации ТАМ в MMA проводили спектрофотометрически на длине волны 440 нм; исходная концентрация ТАМ составляла  $5 \times 10^{-3}$  моль/л.

Проведенные опыты показали, что уже в течение 5 мин после смешения водной и органической фаз более 70% ТАМ переходит в водную фазу. Коэффициент распределения ТАМ в исследуемой системе равен 49, т.е. он выступает в основном как водорастворимый инициатор.

Кинетику полимеризации MMA изучали дилатометрическим методом при 293 К, pH 4 и при соотношении фаз мономер : вода = 1 : 9. Очистку MMA и ТАМ проводили по известным методикам [7, 11]. Чистота используемых ПАВ по основному веществу составляла 92 - 95%. Скорость полимеризации рассчитывали на основании кинетических кривых зависимости выхода полимера от времени.

На рис. 1 представлены зависимости выхода ПММА от времени при использовании ПАВ различного строения. Как следует из полученных результатов, полимеризация MMA в присутствии солей жирных кислот практически не протекает. Одной из основных причин, по-видимому, является ассоциация молекул образующих жирных кислот с ионами мыла в комплексы переменного состава [12]. Приведенные результаты указывают также на наличие зависимости скорости полимеризации от длины углеводородного радикала при использовании как алкилсульфатов, так и алкилсульфонатов.

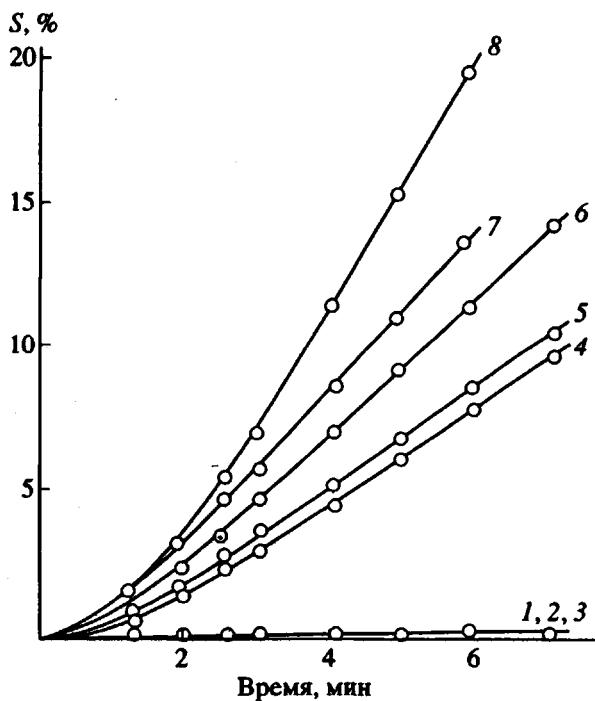


Рис. 1. Зависимость выхода ПММА от продолжительности реакции в присутствии каприната (1), миристата (2), пальмита (3), доцецилсульфата (4), додецилсульфоната (5), тетрадецилсульфата (6), тетрадецилсульфоната (7) и октадецилсульфата натрия (8).

Исследование влияния концентрации использованных эмульгаторов на выход полимера и скорость процесса проводили при 293 К и при концентрации ТАМ, равной 0.01 моль/л (в расчете на мономер).

В качестве примера полученных результатов на рис. 2 приведены кинетические кривые выхода полимера во времени при использовании тетрадецилсульфата натрия. Форма кривых, характеризующих зависимость скорости полимеризации от концентрации эмульгатора как для алкилсульфатов, так и для алкилсульфонатов является характерной для процессов эмульсионной полимеризации, инициируемой водорастворимыми инициаторами [13].

Результаты исследования влияния концентрации ТАМ на выход полимера и скорость полимеризации в присутствии исследуемых эмульгаторов представлены на рис. 3 на примере процесса, протекающего в эмульсиях, стабилизованных тетрадецилсульфатом натрия, концентрация которого составляла 0.01 моль/л.

Как видно из приведенных данных, в исследованном интервале концентраций ТАМ (от 0.00125 до 0.01 моль/л) наблюдается линейное повышение скорости полимеризации.

С целью установления, в какой фазе – водной или органической протекает полимеризация, были определены порядки реакции по эмульгатору и инициатору, изучено влияние соотношения фаз, определен размер частиц образующихся латексов и рассмотрено влияние размера углеводородного радикала в молекуле ПАВ на кинетику полимеризации.

Определение размера образующихся частиц, проведенное фотометрическим методом, показало, что их средний радиус как в случае использования алкилсульфатов, так и алкилсульфонатов в зависимости от условий проведения процесса изменяется в диапазоне 40 - 105 нм. Отсюда следует, что реакция не может протекать в капельной дисперсии полимера. В пользу этого заключения свидетельствуют также значения ММ образующегося полимера. Как было показано ранее [14], ПММА, полученный в исследуемых системах, имеет  $M = 3 \times 10^6 - 1.5 \times 10^7$ .

Проведение полимеризации при соотношении мономер : водная фаза, равном 1 : 4, 1 : 6, 1 : 9 и 1 : 12, позволяет утверждать, что для всех использованных эмульгаторов наблюдается пропорциональное увеличение скорости процесса по мере роста относительного содержания водной фазы в системе, т.е. скорость процесса, рассчитанная на единицу объема водной фазы – величина постоянная. Данная закономерность является однозначным свидетельством того, что процесс полимеризации протекает в водной фазе.

Кинетические данные, представленные на рис. 1, свидетельствуют о повышении скорости полимеризации с увеличением длины углеводородного радикала как для алкилсульфатов, так и для алкилсульфонатов. Наличие такой зависимости легко объяснимо с позиций мицеллярного механизма и является следствием укрупнения мицелл эмульгаторов и возрастания при этом их солюбилизирующей способности. Протекание процесса полимеризации в исследуемых системах по мицеллярному механизму позволяет объяснить невозможность использования солей средних и высших жирных кислот в качестве ПАВ, так как в кислых средах они образуют плотные мицеллы с малым зарядом, что значительно затрудняет проникновение в них мономера и инициатора.

Порядок полимеризации по эмульгатору и инициатору, определенный графически путем построения логарифмической анаморфозы  $\ln v = f(\ln c)$  составляет в среднем 0.5 и 1.0, соответственно.

В соответствии с теорией эмульсионной полимеризации, разработанной С.С. Медведевым [15], в случае использования водорастворимого инициатора при условии, что первичные радикалы образуются в водной фазе и часть из них рекомбинирует в воде, а часть поглощается адсорбцион-

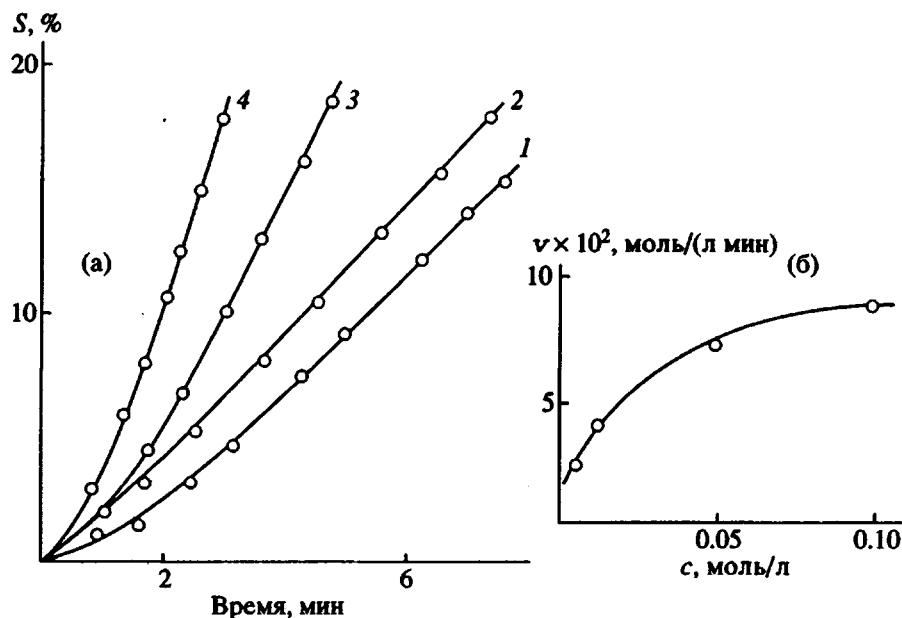


Рис. 2. Зависимости выхода ПММА от продолжительности реакции (а) и скорости полимеризации от концентрации тетрадецилсульфата натрия (б).  $c = 0.005$  (1); 0.01 (2); 0.05 (3) и 0.1 моль/л (4).

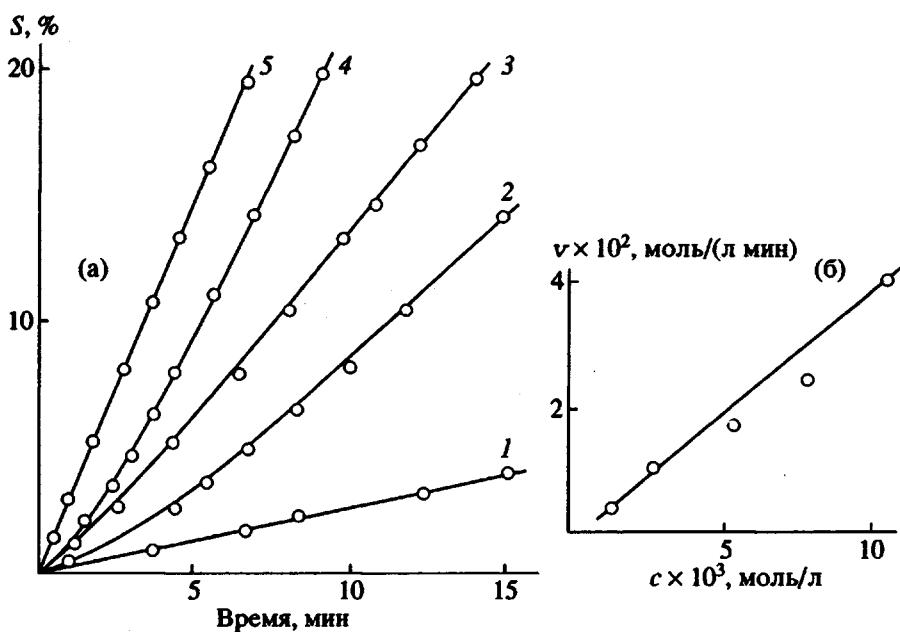


Рис. 3. Зависимости выхода ПММА от продолжительности реакции (а) и скорости полимеризации от концентрации ТАМ (б).  $c = 0.00125$  (1); 0.0025 (2); 0.05 (3); 0.075 (4) и 0.01 моль/л (5).

ными слоями мицелл, кинетическое уравнение имеет вид  $v = k c_{\text{и}}^{0.5} c_{\text{эм}}^{0.5}$ . При этом исходили из положения о том, что молекула инициатора образует при распаде два свободных радикала. Принимая во внимание тот факт, что в исследуемых нами системах распад ТАМ протекает по схеме [16]



и вводя поправки в уравнения, описывающие элементарные стадии полимеризационного процесса в теории Медведева, получим выражение для скорости полимеризации  $v = k c_{\text{и}} c_{\text{эм}}^{0.5}$ , соответствующее экспериментальным данным для инициированной ТАМ полимеризации MMA в эмульсиях, стабилизованных анионоактивными ПАВ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николаев А.Ф., Белогородская К.В., Евстратова Г.М. // Журн. прикл. химии. 1978. Т. 51. № 11. С. 2538.
2. Давыдова С.Л., Платэ Н.А., Каргин В.А. // Успехи химии. 1968. Т. 37. № 12. С. 2221.
3. Ржехина Е.К., Беляева В.М., Снегирев А.П. // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Радикальная полимеризация". Горький, 1989. С. 220.
4. Николаев А.Ф., Белогородская К.В., Браттер М.А., Бейлин В.В. А. с. 1213032 СССР // Б. И. 1986. № 7. С. 140.
5. Браттер М.А., Белогородская К.В., Николаев А.Ф., Андреева Е.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 2. С. 103.
6. Palit S.R., Konar R.S. // J. Polym. Sci. 1962. V. 57. P. 609.
7. Николаев А.Ф., Белогородская К.В., Дувакина Н.И., Гранова О.А., Евстафьева Г.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1972. Т. 15. № 9. С. 1383.
8. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия марганца. М.: Наука, 1974.
9. Barek J., Berka A. // Chem. listy. 1975. № 69. S. 1056.
10. Cartledge G.H. // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 4416.
11. Анисимов Ю.Н., Галибей В.И., Иванченко П.А., Кириченко И.Н., Олещук В.И., Эпимахов Ю.К. Процессы полимеризации и физико-химические методы исследования. Киев: Высшая школа, 1986. С. 50.
12. Коллоидная химия латексов и поверхностно-активных веществ / Под ред. Неймана Р.Э. М.: Высшая школа, 1972. С. 105.
13. Хомиковский П.М. // Успехи химии. 1958. Т. 27. № 9. С. 1025.
14. Кириченко И.Н., Якуби К., Мартин Т. // Тез. докл. VI Укр. конф. по высокомолекулярным соединениям. Киев: Наукова думка, 1988.
15. Medvedev S.S. // Intern. Symp. on Macromolecular Chemistry. New York: Pergamon Press, 1959. P. 174.
16. Van Hoene I., Charles K.J. // J. Phys. Chem. 1985. V. 62. № 3. P. 1098.

## Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by Manganese *tris*(3-Acetylacetone), in Emulsions Stabilized with Anionic Surfactants

Al'Sadik Al'musrati, I. N. Kurichenko, and P. A. Ivanchenko

*Odessa State University, ul. Petra Velikogo 2, Odessa, 270100 Ukraine*

**Abstract** – The kinetics of methyl methacrylate polymerization initiated by manganese(III) *tris*(3-acetylacetone), in emulsions stabilized by anionic surfactants of various structures, was studied. On the basis of kinetic data, of the particle sizes of the latices formed that were measured, and on the basis of a constant polymerization rate, calculated per unit volume of aqueous phase, conclusions were drawn concerning the micellar mechanism of the process. The primary, radicals resulting by initiator decomposition are formed in the aqueous phase and this is in agreement with the kinetic mechanism of the polymerization.