

УДК 541.64:542.952

## ЭМУЛЬСИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

© 1995 г. Н. В. Кожевников\*, Б. А. Зюбин\*, Д. В. Симонцев\*, В. И. Симонцев\*\*,  
Ю. И. Булкин\*\*, Н. Н. Горюнова\*\*, Т. П. Белова\*\*

\*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского  
410601 Саратов, ул. Астраханская, 83

\*\*Саратовский филиал Научно-исследовательского института  
химии и технологии полимеров им. В.А. Каргина  
410059 Саратов

Поступила в редакцию 01.05.94 г.

Изучена кинетика эмульсионной сополимеризации бутилакрилата с  $\beta$ -акрилоксигидроакрилатом, акрилонитрилом и метакриловой кислотой. Показано, что влияние отдельных сомономеров на скорость реакции зависит от условий ее проведения. При сополимеризации с  $\beta$ -акрилоксигидроакрилатом образуется полимер, содержащий непрореагировавшие связи C=C преимущественно в малеиновой группе. В присутствии метакриловой кислоты возрастает вероятность обрыва радикалов в водной фазе, создаются условия для возникновения гель-эффекта и увеличивается степень ненасыщенности полимера, которая зависит также от концентрации диена и температуры реакции. Найдены константы сополимеризации и показана корреляция кинетики реакции и свойств сополимеров.

Акриловые полимерные эмульсии применяются для обработки поверхности различных материалов с целью придания им необходимых потребительских свойств. В работе исследована эмульсионная сополимеризация многокомпонентных мономерных систем на основе бутилакрилата, включающих водорастворимые мономеры (акрилонитрил, метакриловая кислота) и несопряженный диен  $\beta$ -акрилоксигидроакрилат. Введение диена в мономерную композицию создает предпосылки для увеличения прочности полимерного покрытия вследствие образования реакционноспособных полимеров, которые химически соединяются с обрабатываемым материалом. Образование реакционноспособных полимеров обусловлено тем, что при полимеризации несопряженных диенов наряду с ростом цепи по механизму внутримолекулярного циклообразования возможно раскрытие только одной из двойных связей с сохранением ненасыщенности в боковых группах [1].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$\beta$ -Акрилоксигидроакрилат (АОЭМ) синтезировали переэтерификацией метилакрилата этиленгликолем, дистилляцией получаемого  $\beta$ -оксиэтилакрилата и ацилированием его малеиновым ангиридидом в присутствии кислого катализатора. АОЭМ отмывали от катализатора, осушали хлористым кальцием и выделяли отгонкой растворителя. Содержание основного продукта 98%. Остальные мономеры очищали перегонкой при по-

ниженном давлении в токе инертного газа и переконденсацией в вакууме. В качестве диспергирующей среды использовали дважды перегнанную воду. Эмульгатор – неонол АФ<sub>9-12</sub>С с содержанием основного вещества 84.2%. Полимеризацию инициировали персульфатом аммония (ПСА), либо окислительно–восстановительной системой ПСА–тиосульфат натрия. Общее содержание мономеров в реакционной системе составляло 20%. Изменение концентрации какого-либо из сомономеров осуществляли за счет соответствующего изменения концентрации бутилакрилата. Полимеризацию проводили в среде, освобожденной от растворенного кислорода, в атмосфере гелия. Кинетику реакции исследовали дилатометрическим методом. В качестве количественной характеристики скорости использовали величину уменьшения относительного объема полимеризата  $\Delta V/V$  за единицу времени. Расходование отдельных компонентов мономерных систем регистрировали методом ГЖХ (хроматограф “Цвет-101”). Образующиеся эмульсии анализировали методом спектра мутности (спектрофотометр СФ-26). Содержание связей C=C в акриловой и малеиновой группах звеньев АОЭМ сополимера определяли путем идентификации продуктов щелочного гидролиза раствора сополимера (хроматограф “Милихром-1А”). Метод позволял определить общую степень ненасыщенности полимера Z, степень ненасыщенности звеньев АОЭМ в сополимере Y, а также содержание акриловых Y<sub>a</sub> и малеиновых Y<sub>m</sub> связей C=C в звеньях АОЭМ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследована эмульсионная полимеризация бутилакрилата и его сополимеризация в двух-, трех- и четырехкомпонентных мономерных системах различного состава. Наиболее сильное влияние на кинетику сополимеризации оказывает метакриловая кислота (МАК). В ее присутствии реакция имеет значительно более низкую скорость. Кроме того, изменяется форма кинетических кривых. В отличие от классических представлений в данном случае вслед за наступлением стационарной стадии процесса наблюдается дальнейшее увеличение скорости реакции при больших степенях превращения мономера в полимер. Это затрудняет количественное описание реакции. К тому же сама стационарная стадия часто выражена нечетко, так как вторичное увеличение скорости начинается уже при сравнительно низких степенях превращения. В зависимости от условий проведения полимеризации этот эффект ускорения процесса проявляется в различной степени и при разных конверсиях (рис. 1). Он усиливается с ростом концентрации МАК, уменьшением температуры реакции, концентрации инициатора. Влияние оказывает и состав сомономеров.

Увеличение концентрации МАК наряду со снижением стационарной скорости реакции приводит к уменьшению числа латексных частиц в эмульсии  $N$  и увеличению их размеров. Возрастает также глубина полимеризации  $X_{\max}$ , при которой достигается максимальная для данных условий скорость реакции (рис. 2). При относительно низких скоростях инициирования (ПСА, 40°C) в эмульсии образуются очень крупные частицы (диаметр – несколько сотен нанометров). Их количество не удается определить с помощью аппроксимационных уравнений метода спектра мутности, применяющихся при анализе частиц, полученных в иных рассмотренных условиях, в частности при более высоких температурах. Увеличение содержания МАК уменьшает количество полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) в большей степени, чем скорость (рис. 2), т.е., уменьшение  $N$  частично компенсируется увеличением скорости полимеризации в частицах. Описанные явления, проявляющиеся наиболее отчетливо в случае образования в эмульсии достаточно крупных латексных частиц, по-видимому, связаны с созданием условий для существования в ПМЧ нескольких растущих полимерных радикалов и с возникновением гель-эффекта. Он приводит к ускорению полимеризации при глубоких конверсиях. Достигаемая при этом максимальная скорость характеризует реакцию на стадии гель-эффекта.

Зависимость скорости эмульсионной полимеризации от состава смеси мономеров обусловлена различными причинами. Среди них можно назвать изменение скорости реакции роста цепи в ПМЧ

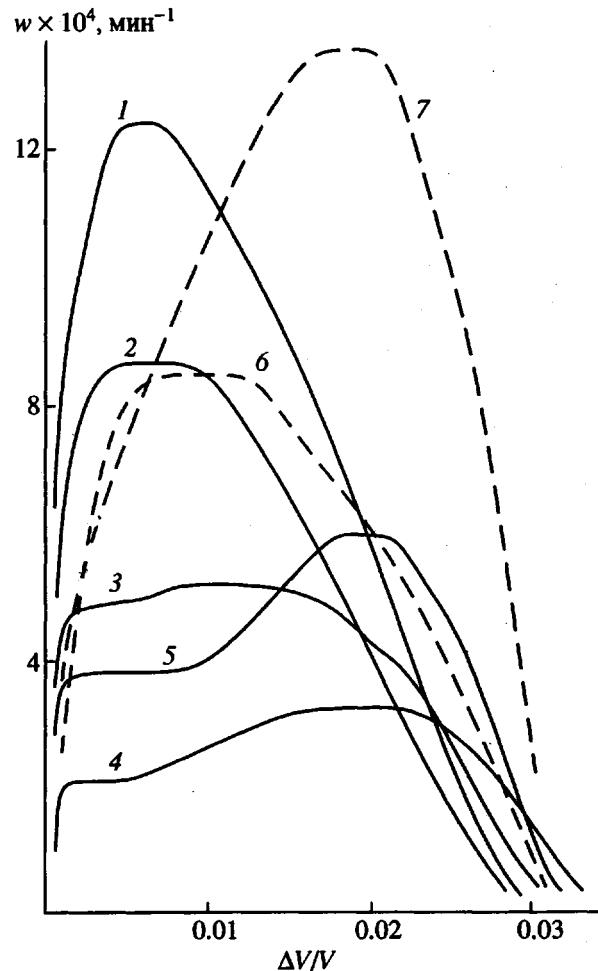


Рис. 1. Зависимость скорости эмульсионной сополимеризации многокомпонентной системы мономеров от глубины превращения. Состав системы: 1 – бутилакрилат–акрилонитрил (4%)-АОЭМ (4%), 2 – бутилакрилат–МАК (2%)-акрилонитрил (4%)-АОЭМ (4%), 3 – бутилакрилат–МАК (6%)-акрилонитрил (4%)-АОЭМ (4%), 4 – бутилакрилат–МАК (14%)-акрилонитрил (4%)-АОЭМ (4%), 5, 6 – бутилакрилат–МАК (14%), 7 – бутилакрилат–МАК (14%)-АОЭМ (4%). Инициатор: ПСА ( $4 \times 10^{-3}$  моль/л) (1-5), система ПСА ( $2 \times 10^{-2}$  моль/л) –  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ( $2 \times 10^{-2}$  моль/л) (6, 7). Концентрация неонола 3%, температура 40 (1-5) и 25°C (6, 7).

(эффективной константы скорости  $k_p$ , концентраций мономера и радикалов в частице), а также изменение количества латексных частиц в эмульсии. Последнее обусловлено влиянием мономерной смеси на процессы зародышеобразования.

Известно, что при эмульсионной полимеризации полярных мономеров формирование частиц может происходить как по мицеллярному, так и по гомогенному механизму [2]. При введении МАК, несмотря на достаточно низкий коэффициент ее распределения между водной и мономерной фазами,

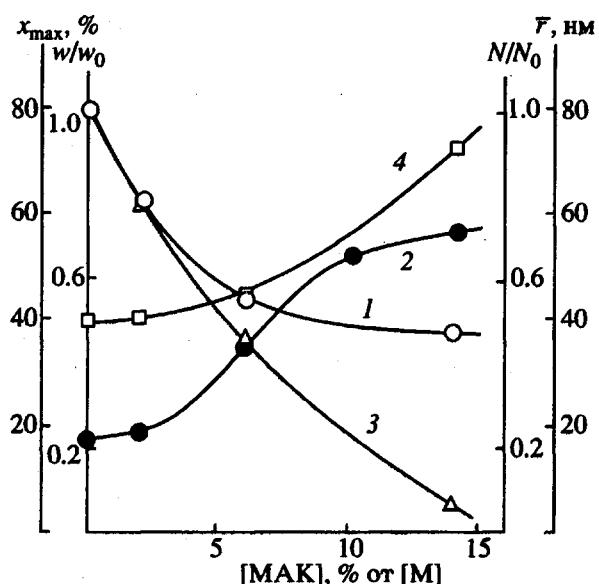


Рис. 2. Зависимости максимальной скорости эмульсионной сополимеризации бутилакрилата с акрилонитрилом (4%), АОЭМ (4%) и МАК (1), глубины полимеризации, при которой она достигается (2), числа частиц в образующейся эмульсии (3) и их среднего радиуса (4) от концентрации МАК.  $[ПСА] = 4 \times 10^{-3}$  моль/л, концентрация неонола 3%, температура 70 (1, 3, 4) и 40°C (2).

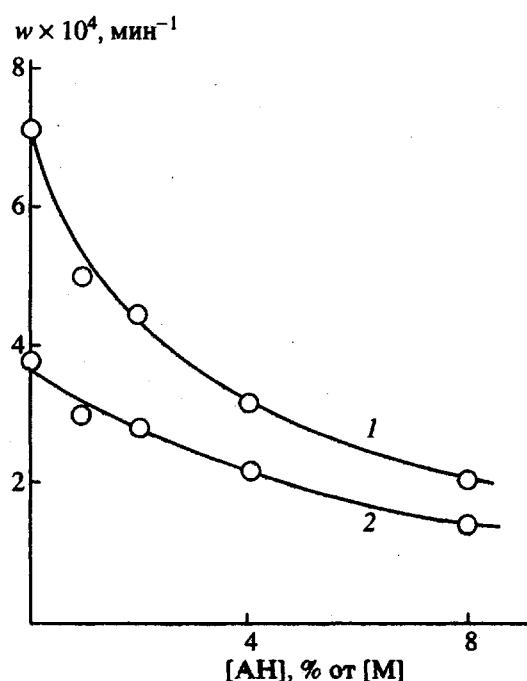


Рис. 3. Зависимость скорости эмульсионной сополимеризации бутилакрилата с МАК (14%), АОЭМ (4%) и акрилонитрила на стадии гель-эффекта (1) и на стационарной стадии (2) от концентрации акрилонитрила.  $[ПСА] = 4 \times 10^{-2}$  моль/л, концентрация неонола 3%, 40°C.

равный 0.25 [3], происходит увеличение концентрации мономера, растворенного в воде. Скорость полимеризации МАК в водных растворах зависит от кислотности среды и имеет минимальное значение при pH 6 [4]. В этих условиях она почти на порядок ниже, чем у акриловых эфиров. В рассматриваемых в данной работе системах создается слабокислая среда благодаря присутствию МАК и ПСА. Следовательно, полимеризация в водной фазе должна протекать с низкой скоростью, тем более что сополимеризация МАК с акриловыми эфирами в воде протекает с преимущественным участием молекул кислоты ( $r_{\text{МАК}} = 5.8$ ,  $r_{\text{MA}} = 0.15$  [5]).

На основании изложенного можно сделать вывод о высоком содержании звеньев МАК в образующихся в воде олигомерных радикалах и низкой скорости их роста. Эти олигомеры обладают повышенной растворимостью в воде, вследствие чего для осуществления гомогенной нуклеации они должны иметь большую длину. С другой стороны, известно, что полиметакриловая кислота не растворима в собственном мономере и во многих других органических растворителях. Это затрудняет переход олигомерных радикалов из водной фазы в мицеллы и ПМЧ. В результате в присутствии МАК увеличивается время жизни олигомерных радикалов и возможность их квадратичного обрыва в водной фазе, что снижает количество образующихся латексных частиц и скорость полимеризации. Однако уменьшение числа ПМЧ создает предпосылки для образования в эмульсии при глубоких степенях превращения достаточно крупных частиц, в которых одновременно могут расти несколько радикалов, в результате чего скорость полимеризации увеличивается.

Акрилонитрил снижает стационарную скорость полимеризации примерно в одинаковой степени во всех рассмотренных мономерных системах. При сополимеризации с участием МАК акрилонитрил снижает также скорость реакции на стадии гель-эффекта (рис. 3). При этом форма кинетических кривых не изменяется и максимальная скорость достигается при одной и той же глубине полимеризации.

Более неоднозначным оказалось влияние АОЭМ (рис. 4). Оно зависит от условий проведения реакции, в частности от наличия МАК. В системах, не содержащих МАК (бутилакрилат-АОЭМ, бутилакрилат-акрилонитрил-АОЭМ), с ростом концентрации АОЭМ происходит уменьшение скорости полимеризации. В присутствии МАК (бутилакрилат-МАК-АОЭМ, бутилакрилат-акрилонитрил-МАК-АОЭМ) скорость полимеризации на стадии гель-эффекта увеличивается при повышении концентрации АОЭМ, а стационарная скорость изменяется гораздо в меньшей

степени, чем в отсутствие МАК. Причем в зависимости от температуры она немного уменьшается ( $40^{\circ}\text{C}$ ) или увеличивается ( $70^{\circ}\text{C}$ ). При высоких скоростях инициирования (ПСА,  $70^{\circ}\text{C}$ , окислительно-восстановительная инициирующая система) гель-эффект выражен слабее и проявляется лишь при одновременном участии в реакции МАК и АОЭМ (рис. 1). В этом случае в отсутствие диена после окончания стационарной стадии скорость не увеличивается, а менее быстро уменьшается в ходе процесса. При увеличении концентрации АОЭМ (в присутствии МАК) количество латексных частиц в эмульсии не изменяется, несмотря на повышение максимальной скорости реакции. Это указывает на рост среднего числа радикалов в частицах. АОЭМ способствует возникновению гель-эффекта, по-видимому, вследствие частичного сшивания полимерных цепей в ПМЧ по боковым группам со связями  $\text{C}=\text{C}$ .

Найдены константы сополимеризации АОЭМ с бутилакрилатом по методу Келена-Тюдеша [6]:  $r_{\text{АОЭМ}} = 7.7$ ,  $r_{\text{бутилакрилат}} = 1.4$ . О составе сополимера судили по конечному содержанию сомономеров в полимеризате, определяемому хроматографически. Применение обычных соотношений для бинарных систем к сополимеризации с участием несопряженных диенов не совсем корректно, хотя и довольно распространено, особенно при сополимеризации виниловых мономеров с несимметричными диенами [7, 8]. Полагают, что в таких системах рост цепи осуществляется в основном по одной из двух связей  $\text{C}=\text{C}$  диена, а виниловые мономеры значительно подавляют реакцию циклизации. Известно, что константы сополимеризации, найденные при эмульсионной полимеризации, могут отличаться от их истинных значений вследствие возможных различий валового состава сомономеров и соотношения их концентраций в зоне реакции (в ПМЧ) [3]. Это наблюдается для сомономеров с существенно различающейся гидрофильностью и, следовательно, не характерно для рассматриваемого случая. Тем не менее найденные нами константы сополимеризации могут рассматриваться лишь как оценочные.

Проведение реакции при различных температурах позволило определить эффективную энергию активации эмульсионной сополимеризации четырехкомпонентной системы мономеров. При инициировании ПСА энергия активации, найденная по значениям стационарной скорости полимеризации, равна  $91 \text{ кДж/моль}$ , а определенная из максимальных скоростей, достигаемых при глубоких стадиях превращения,  $78 \text{ кДж/моль}$ . Это различие, по-видимому, вызвано ослаблением гель-эффекта при повышении температуры. В случае окислительно-восстановительной инициирующей системы энергия активации составляет  $20 \text{ кДж/моль}$ .

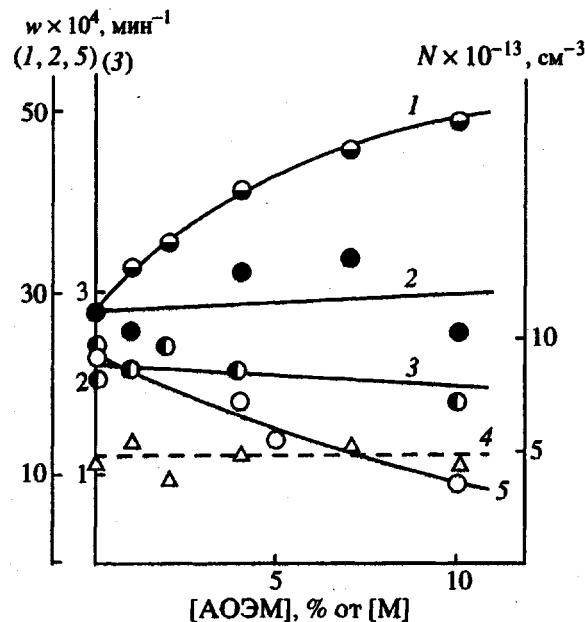


Рис. 4. Зависимости скорости сополимеризации на стадии гель-эффекта (1) и на стационарной стадии (2, 3, 5), а также количества латексных частиц в эмульсии (4) от концентрации АОЭМ для систем бутилакрилат-акрилонитрил (4%)-МАК (14%)-АОЭМ (1-4) и бутилакрилат-АОЭМ (5). [ПСА] =  $4 \times 10^{-2}$  моль/л, концентрация неонола 3%, температура  $70$  (1, 2, 4) и  $40^{\circ}\text{C}$  (3, 5).

Эмульсионная сополимеризация акрилатов с АОЭМ приводит к образованию реакционноспособного полимера, содержащего непрореагировавшие связи  $\text{C}=\text{C}$  (таблица). Двойные связи сохраняются преимущественно в малеиновой группе молекул АОЭМ и в значительно меньшей степени в акриловой группе. Это соответствует литературным данным, согласно которым при полимеризации несимметричных несопряженных диенов образование полимера идет главным образом за счет раскрытия виниловой двойной связи [1]. Степени ненасыщенности полимера и звеньев АОЭМ в сополимере зависят от состава мономеров, начальной концентрации диена и температуры реакции. Как следует из данных, приведенных в таблице, доля звеньев АОЭМ в полимере, сохранивших связь  $\text{C}=\text{C}$ , максимальна в случае сополимеризации с МАК. Состав мономеров влияет и на зависимость степени ненасыщенности полимера от концентрации АОЭМ (рис. 5). В двухкомпонентной системе бутилакрилат-АОЭМ повышение концентрации АОЭМ приводит к увеличению  $Y$ , а также к значительному росту  $Z$ . В случае четырехкомпонентной системы величина  $Z$  практически пропорциональна концентрации АОЭМ, из чего следует, что  $Y$  мало зависит от содержания диена в реакционной среде. Однако при  $40^{\circ}\text{C}$  все же наблюдается небольшое повышение  $Y$ , обусловленное увеличением

## Степень ненасыщенности сополимеров, синтезированных в различных условиях

Состав системы мономеров	$Y^*$	$Y_m^*$	$Y_a^*$	$Y^{**}$	$Y_m^{**}$	$Y_a^{**}$
Бутилакрилат-АОЭМ (4%)	19.8	16.5	3.3	32.0	25.8	6.2
Бутилакрилат-акрилонитрил (4%)-АОЭМ (4%)	23.1	16.6	6.5	—	—	—
Бутилакрилат-МАК (14%)-АОЭМ (4%)	65.7	55.9	9.8	58.9	46.5	12.4
Бутилакрилат-акрилонитрил (4%)-МАК (14%)-АОЭМ (4%)	71.0	57.9	13.1	78.8	61.2	17.6

\* [ПСА] =  $4 \times 10^{-2}$  моль/л, 40°C.

\*\* [ПСА] =  $[Na_2S_2O_3] = 10^{-2}$  моль/л, 25°C.

содержания связей C=C как в малеиновой, так и в акриловой группах АОЭМ. Напротив, при 70°C Y уменьшается с ростом содержания АОЭМ.

Отличие степени ненасыщенности звеньев АОЭМ в сополимере от 100% связано с их частичной циклизацией, в результате чего при полимеризации расходуются обе связи C=C диена. Таким образом, величина Y зависит от соотношения скоростей реакций линейного роста и циклизации. В предположении, что присоединение диена к растущему полимерному радикалу происходит в основном по одной из двух связей C=C, а вторая двойная связь остается свободной или участвует в реакции циклизации, в работе [8] получено

выражение для степени ненасыщенности звеньев диена в сополимере

$$Y = \frac{(k_{11} - k_{12}) [M_1] + k_{12} [M]}{(k_{11} - k_{12}) [M_1] + k_{12} [M] + k_c},$$

где  $k_{11}$  и  $k_{12}$  – константы скорости присоединения радикала диена к “своему”  $M_1$  и “чужому”  $M_2$  мономеру в процессе сополимеризации,  $k_c$  – константа циклизации, [M] – суммарная концентрация мономеров.

Характер зависимости Y от концентрации несопряженного диена  $[M_1]$  определяется соотношением величин  $k_{11}$  и  $k_{12}$ . При их равенстве Y не зависит от  $[M_1]$ . Это было показано на примере

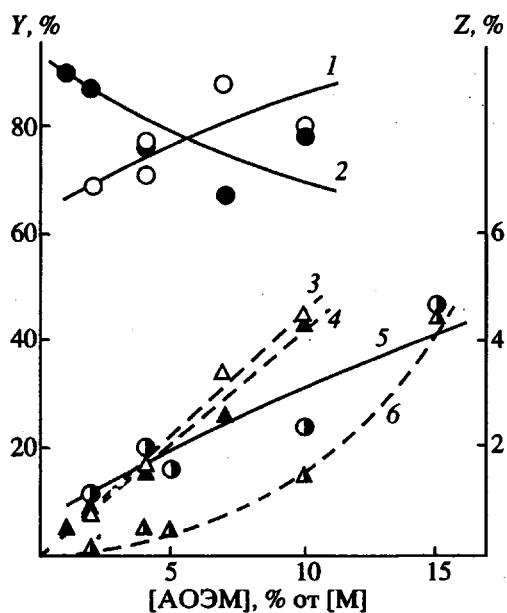


Рис. 5. Зависимости степени звеньев АОЭМ в полимере (1, 2, 5) и ненасыщенности полимера (3, 4, 6) от концентрации АОЭМ при эмульсионной сополимеризации бутилакрилата с акрилонитрилом (4%), МАК (14%), АОЭМ (1-4) и бутилакрилата с АОЭМ (5, 6). [ПСА] =  $4 \times 10^{-2}$  моль/л, концентрация неонола 3%, температура 40 (1, 3, 5, 6) и 70°C (2, 4).

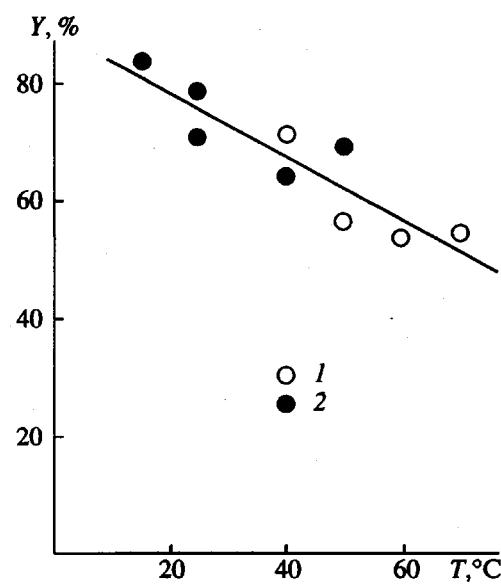


Рис. 6. Зависимость степени ненасыщенности звеньев АОЭМ в полимере, полученном при эмульсионной сополимеризации бутилакрилата с акрилонитрилом (4%), МАК (14%) и АОЭМ (4%), от температуры реакции. Инициатор: ПСА ( $4 \times 10^{-2}$  моль/л) (1) и система ПСА ( $2 \times 10^{-2}$  моль/л) –  $Na_2S_2O_3$  ( $2 \times 10^{-2}$  моль/л) (2). Концентрация неонола 3%.

эмульсионной сополимеризации акриловых эфиров с аллилакрилатом [8]. Увеличение  $Y$  с ростом  $[M_1]$ , которое наблюдается в двухкомпонентной системе бутилакрилат АОЭМ, возможно, если  $k_{11} > k_{12}$ . Судя по найденным значениям констант сополимеризации ( $r_{AOEM} = k_{11}/k_{12} > 1$ ), такое неравенство действительно имеет место. В многокомпонентной мономерной системе  $r_{AOEM}$  может изменяться из-за изменения величины  $k_{12}$ , которая в этом случае характеризует не элементарную стадию реакции, а является некоторой усредненной величиной, зависящей от состава системы. При малых концентрациях диена  $Y$  стремится к величине  $k_{12}[M]/(k_{12}[M] + k_c)$ . Ее увеличение в присутствии МАК указывает на рост константы  $k_{12}$  и означает, что радикал АОЭМ<sup>•</sup> взаимодействует с МАК с более высокой скоростью, чем с бутилакрилатом. Это приводит к уменьшению вероятности циклизации и повышению степени ненасыщенности полимера. В зависимости от соотношения между константами  $k_{12}$  и  $k_{11}$   $Y$  увеличивается (при  $k_{12} < k_{11}$ ) или уменьшается с ростом концентрации АОЭМ. На соотношение между величинами  $k_{11}$  и  $k_{12}$  может влиять не только состав мономеров, но и температура реакции. Первый из рассмотренных здесь случаев, по-видимому, реализуется при полимеризации четырехкомпонентной системы при 40°C, второй – при 70°C.

Наблюдаемые различия в степени ненасыщенности полимеров соответствуют различиям во влиянии АОЭМ на кинетику полимеризации в отсутствие и присутствии МАК. Константа сополимеризации  $r_{AOEM}$  в системе бутилакрилат–АОЭМ значительно больше единицы, и АОЭМ снижает скорость реакции. Следовательно, рост цепи через звенья диена происходит медленнее, чем через звенья бутилакрилата. В результате увеличения  $k_{12}$  и снижения  $r_{AOEM}$  при введении МАК вли-

яние АОЭМ на стационарную скорость полимеризации становится меньше, чем в двухкомпонентной системе.

Изменение температуры влияет и на соотношение скоростей линейного роста и циклизации. В результате степень ненасыщенности полимера уменьшается с повышением температуры (рис. 6). При этом, как видно из рисунка, степень ненасыщенности зависит от температуры реакции, а не от способа и скорости инициирования. Из полученных данных следует, что циклизация радикала АОЭМ<sup>•</sup> сопряжена с более высокой энергией активации, чем линейный рост радикала за счет присоединения молекул сомономера.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аскarov М.А., Рашидова С.Ш., Джалилов В.Т., Трубицына С.Н. Регулирование процессов радикальной полимеризации. Ташкент: Фан, 1975.
- Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. Л.: Химия, 1985.
- Елисеева В.И., Иванчев С.С., Кучанов С.И., Лебедев А.В. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. М.: Химия, 1976.
- Кабанов В.А., Курилова А.И., Топчиев Д.А. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 9. С. 712.
- Назарова И.В., Елисеева В.И. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1967. Т. 12. № 4. С. 587.
- Kelen T., Tüdös F. // J. Macromol. Sci. Chem. 1975. V. 9. № 1. P. 1.
- Воробьев А.И. // Химия и физикохимия высокомолекулярных соединений. Уфа: БФ АН СССР, 1987. С. 32.
- Кожевников Н.В., Зюбин Б.А., Симонцев В.И., Булкин Ю.И., Горюнова Н.Н., Дворников А.Н., Белова Т.П. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 7. С. 46.

## Emulsion Copolymerization in Multicomponent Systems of Acrylic Monomers

N. V. Kozhevnikov\*, B. A. Zyubin\*, D. V. Simontsev\*, V. I. Simontsev\*\*,  
Yu. I. Bulkin\*\*, N. N. Goryunova\*\*, and T. P. Belova\*\*

\* Saratov State University  
Astrakhanskaya ul. 83, Saratov, 410601 Russia

\*\* Kargin Research Institute of Polymer Chemistry and Technology (Saratov Branch)  
Saratov, 410059 Russia

**Abstract** – The kinetics of emulsion copolymerization of butyl acrylate (BA) with  $\beta$ -acryloxyethyl maleate (AOEM), acrylonitrile (AA), and methacrylic acid (MAA) was studied. The effect of comonomers on the reaction rate depends on the reaction conditions. The copolymerization of butyl acrylate with AOEM yields a polymer containing unreacted C=C bonds predominantly in the maleic group. The presence of MAA increases the probability of radical abstraction in the aqueous phase, creates conditions for the gel effect, and increases the degree of unsaturation of the polymer. The degree of unsaturation also depends on the diene concentration and the reaction temperature. The rate constants of the copolymerization reaction are determined and a correlation is established between the reaction kinetics and the properties of copolymers.