

УДК 541.64:542.952:547.39

## ДИСПЕРСИОННАЯ КОМПЛЕКСНО-РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТИЛАКРИЛАТА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРА

© 2000 г. Л. А. Смирнова, Н. В. Пастухова, В. И. Чередник, А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского  
603600 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2

Поступила в редакцию 29.07.99 г.

Принята в печать 11.10.99 г.

При дисперсионной сополимеризации бутилакрилата с метакриловой кислотой ( $M_2$ ) последняя существенно более активна ( $r_1 = 0.04 \pm 0.01$  и  $r_2 = 4.2 \pm 0.3$ ), что вызывает существенную конверсионную композиционную неоднородность сополимера. Добавки аминов и каталитических количеств  $\text{GeCl}_4$  обеспечивают постоянство текущего состава мономерной смеси вплоть до глубоких конверсий. Прочность при разрыве и относительное удлинение композиционно однородных сополимеров, полученных в присутствии модификатора состава, значительно выше по сравнению с сополимерами, синтезированными без модификаторов. Показано, что при склейке латунных поверхностей композиционно однородные сополимеры образуют на порядок более прочный адгезионный слой по сравнению с композиционно неоднородными сополимерами аналогичного состава.

Известно, что комплексно-радикальная полимеризация позволяет контролировать реакцию роста цепи при сополимеризации достаточно большого количества мономерных пар [1]. Известно также, что в ряде случаев имеется очень сильная зависимость между композиционной однородностью, микроструктурой [2] и свойствами сополимера [3, 4]. Представляется целесообразным разработать технологические методы комплексно-радикальной сополимеризации с тем, чтобы использовать ее методы в производственных условиях для оптимизации свойств сополимеров. Понятие технологического метода синтеза в данном случае включает три наиболее существенных требования: полимеризацию до глубоких конверсий, отсутствие необходимости в удалении комплексообразователя-модификатора после синтеза, текучесть реакционной массы после завершения полимеризации.

Всем этим условиям отвечает, в частности, дисперсионная полимеризация до глубоких конверсий в присутствии каталитических количеств модификатора состава сополимера. Цель настоящей работы заключалась в исследовании возможности и результатов подобного синтеза на примере сополимеризации бутилакрилата (БА) с метакриловой

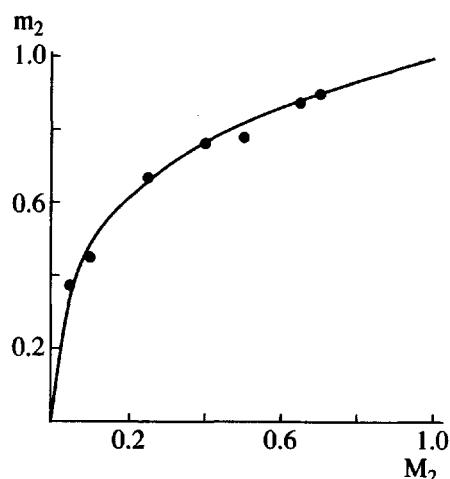
кислотой (МАК). Выбор указанной системы был обусловлен следующими соображениями: для сополимера БА-МАК обнаружено наиболее сильное влияние композиционной однородности на свойства сополимера, а его состав удается эффективно регулировать каталитическими количествами  $\text{GeCl}_4$  и  $\text{SiCl}_4$ ; сополимер БА-МАК находит применение в промышленности в качестве загустителя и пленкообразователя.

С целью расширения возможности применения сополимера БА-МАК в заключительной части работы было изучено влияние композиционной однородности сополимера на его адгезию к металлам.

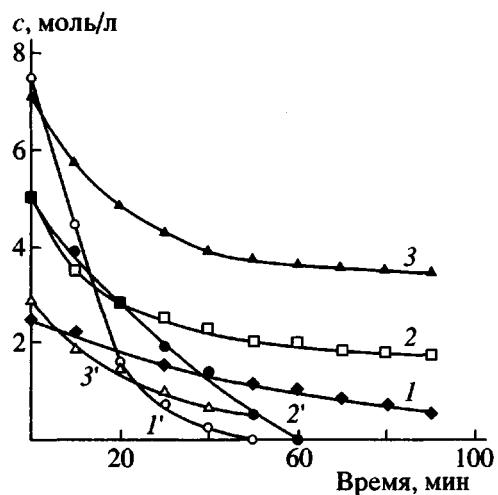
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономеры БА и МАК промышленного производства сушили согласно общепринятым методикам и очищали перегонкой под вакуумом. Хроматографический анализ показал, что мономеры были 98%-ной чистоты. Инициатор ДАК очищали перекристаллизацией из этанола.

Дисперсионную сополимеризацию осуществляли в трехгорлой круглодонной колбе, снабжен-



**Рис. 1.** Кривая состава сополимера БА-МАК ( $M_2$ ). Точки – эксперимент, кривая построена исходя из  $r_1 = 0.06$  и  $r_2 = 3.8$ , найденных методом Файнемана–Росса. Сополимеризация в массе, конверсия 7%,  $T = 60^\circ\text{C}$ .  $[\text{ДАК}] = 1.2 \times 10^{-2}$  моль/л.



**Рис. 2.** Изменение концентраций БА (1–3) и МАК (1'–3') в процессе дисперсионной сополимеризации их смесей различного исходного состава. Здесь и на рис. 3 и 4а: 1, 1' – 25; 2, 2' – 50; 3, 3' – 71 мол. % БА.

ной мешалкой и обратным холодильником. Сополимеризацию мономерных смесей, содержащих 25, 50, 71 мол. % БА, проводили в циклогексане при 80–82°C. Начальная концентрация мономеров в циклогексане составляла 15 мас. %. Стабилизацию образующейся дисперсии проводили эфиром полиоксиэтилена и смеси высших жирных спиртов – АЛМ-10. Содержание ДАК составляло 0.05 моль/л, АЛМ-10 – 7.5% от массы сополимера. Для регулирования состава сополимера к МАК предварительно добавляли триэтаноламин

(ТЭА,  $n_{\text{ТЭА}} : n_{\text{МАК}} = 0.25–0.50$ ), диэтаноламин (ДЭА,  $n_{\text{ДЭА}} : n_{\text{МАК}} = 0.5$ ),  $\text{GeCl}_4$  ( $n_{\text{GeCl}_4} : n_{\text{МАК}} = (0.5–1)10^{-2}$ ), где  $n$  – число моделей соответствующего компонента. Приготовленную реакционную смесь загружали в реактор, термостатируемый при 80–82°C. Сополимеризацию проводили в течение 1.5 ч до предельной конверсии 85–95%.

Скорость превращения мономеров и состав мономерной смеси по ходу процесса изучали хроматографическим методом. Пробы анализировали на хроматографе ЛХМ-80. Условия хроматографирования: колонка 2000 × 4 мм, газ-носитель He, сорбент ПЭГ, скорость подачи газа 40 мл/мин,  $T_k = 130^\circ\text{C}$ ,  $T_l = 200^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{исп}} = 220^\circ\text{C}$ , ток моста детектора 145 mA, объем пробы 2 мкл.

Состав реакционной смеси рассчитывали с использованием внутреннего стандарта (ундекан) в количестве 10% от объема реакционной смеси.

После завершения сополимеризации реактор охлаждали до комнатной температуры, сополимер промывали циклогексаном для удаления непроеагировавших мономеров и сушили при 40°C до постоянной массы.

Пленки получали методом полива. Раствор сополимера в смеси метанола с ацетоном, который наносили на тефлоновую подложку и сушили при 100°C, затем выдерживали 2–5 мин при 160°C для удаления аминов. Прочность пленки на разрыв и ее деформационные характеристики изучали на разрывной машине РМИ-5.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из данных рис. 1 следует, что МАК существенно более активна в сополимеризации с БА. Поэтому задача комплексно-радикальной сополимеризации в дальнейшем сводилась к изысканию возможности понижения ее активности путем использования модификатора состава сополимера с целью обеспечения постоянства отношения текущих концентраций мономеров вплоть до глубоких конверсий. Выполнение этого условия позволяет исключить конверсионную составляющую неоднородности сополимера, которая вносит основной вклад в общую конверсионную неоднородность. В соответствии с поставленной задачей далее изучали сополимеризацию лишь до глубоких конверсий.

Предварительные эксперименты были направлены на изучение дисперсионной сополимеризации БА-МАК, проводимой без модификаторов. Результаты обработки хроматографических данных приведены на рис. 2–4. Из рис. 2 и 3 видно,

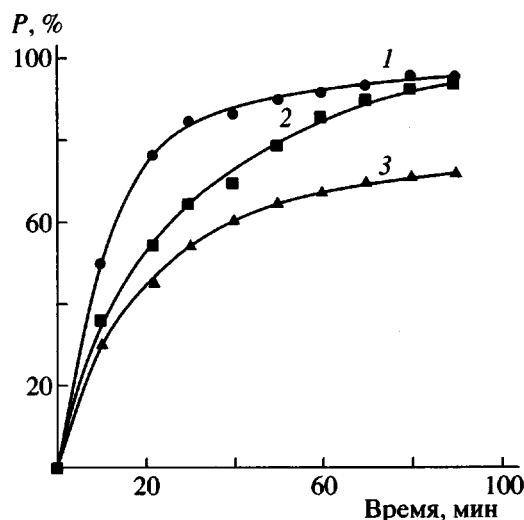


Рис. 3. Зависимость конверсии  $P$  от времени при различном исходном составе реакционной смеси.

что в выбранных условиях предельные, достаточно глубокие конверсии – 65–90% (в зависимости от соотношения мономеров) достигаются достаточно быстро – за 1.5 ч, причем скорость сополимеризации увеличивается с возрастанием содержания МАК в реакционной смеси. Данные рис. 4а были использованы для нахождения относительных активностей мономеров методом подобранной кривой. Оказалось, что конверсионные зависимости текущего состава трех мономерных смесей, содержащих исходно 25, 50 и 71 мол. % БА, хорошо описываются теоретически с помощью уравнения Мейера при  $r_1 = 0.04 \pm 0.1$  и  $r_2 = 4.2 \pm 0.3$ . Для сополимеризации БА–МАК в массе по данным рис. 1 было найдено  $r_1 = 0.06 \pm 0.01$ ,  $r_2 = 3.8 \pm 0.1$ . Из сопоставления этих данных видно, что при гетерофазной дисперсионной сополимеризации БА–МАК в углеводородном осадителе активность МАК выше по сравнению с процессом в массе. Этот факт с большей долей уверенности можно отнести за счет адсорбции МАК на границе частиц. Ранее подобный эффект был доказан прямыми опытами для случая сополимеризации МАК, АК, акрилонитрила с неполярными мономерами в осадителе [5, 6].

Для контроля реакции роста в дисперсионной сополимеризации использовали два типа модификаторов. Их эффективность проверяли при сополимеризации смеси, содержащей 29% МАК и 71% БА. Этот выбор был обусловлен тем, что для сополимера такого состава характерно наибольшее различие в свойствах композиционно однородных и неоднородных образцов. К первому типу модификаторов относятся амины, оказывающие влияние на состав сополимеров АК и МАК [7] при использо-

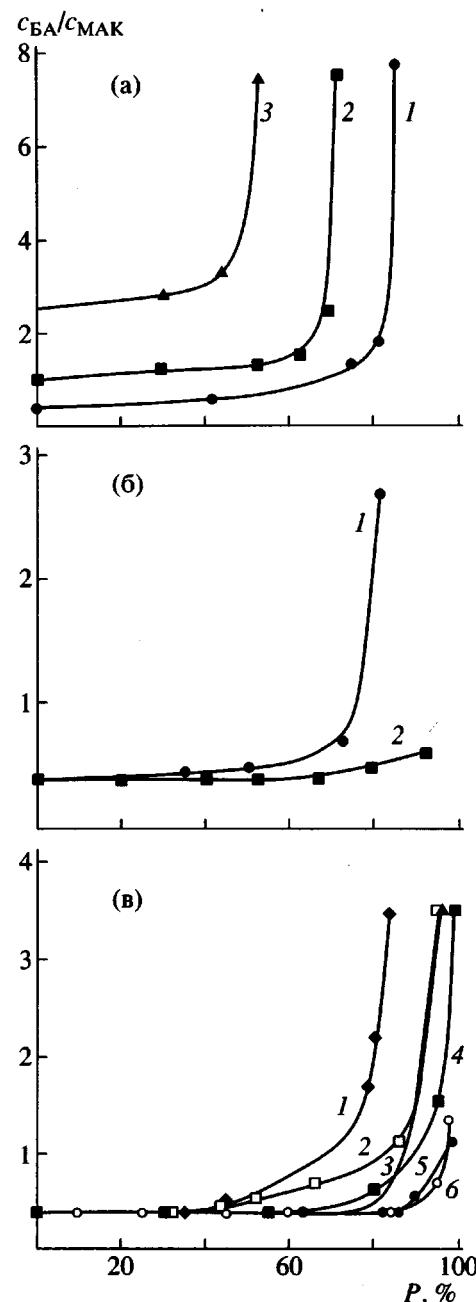
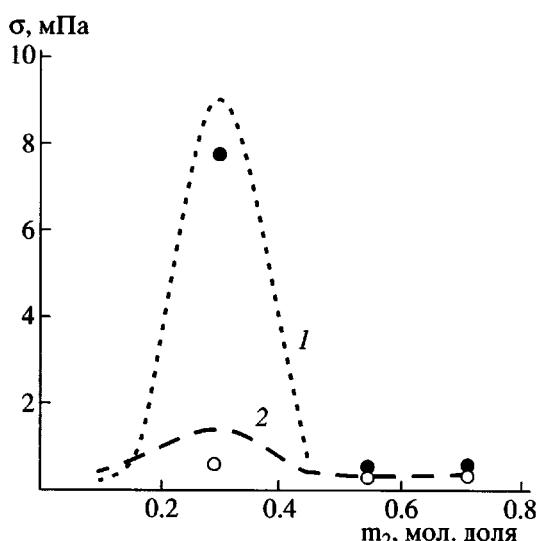


Рис. 4. Зависимость относительной концентрации мономеров ( $c_{\text{BA}}/c_{\text{МАК}}$ ) в реакционной смеси от конверсии при различном исходном составе мономерных смесей (а), при различном содержании комплексообразователей ДЭА (б) и  $\text{GeCl}_4$  (в). б: 1 – 0.25, 2 – 0.50 моля ДЭА на 1 моль МАК; в: 1 – без комплексообразователя, 2 –  $0.5 \times 10^{-2}$ , 3 –  $0.75 \times 10^{-2}$ , 4 –  $0.88 \times 10^{-2}$ , 5 –  $1 \times 10^{-2}$ , 6 –  $2 \times 10^{-2}$  моль  $\text{GeCl}_4$  на 1 моль МАК.

вании в количестве, соизмеримом с содержанием мономеров. Использование модификатора в большом количестве в данном случае может быть оправдано, поскольку при использовании сополимера



**Рис. 5.** Зависимость разрушающего напряжения для пленок сополимеров БА–МАК от состава. Штриховые линии — композиционно однородные (1) и неоднородные (2) сополимеры, полученные полимеризацией в массе [3]. Точки — экспериментальные данные настоящей работы: темные — композиционно однородные, светлые — неоднородные сополимеры, полученные дисперсионной сополимеризацией до глубоких конверсий.

БА–МАК в текстильной промышленности амины вводятся в реакционную смесь по окончании синтеза. В качестве модификаторов состава сополимера БА–МАК нами проверены диэтил- и триэтиламин, которые привели к одинаковым результатам. На рис. 4б в качестве примера приведены конверсионные зависимости текущей концентрации мономерной смеси при сополимеризации в присутствии разных количеств ДЭА. Видно, что при мольном отношении  $[ДЭА] : [МАК] = 0.5$  состав мономерной смеси практически не изменяется в ходе реакции, что создает предпосылку для образования композиционно однородного сополимера. Согласно работе [7], понижение реакционной способности МАК в данном случае можно объяснить меньшей реакционной способностью ионизованных комплексов МАК с аминами по сравнению с ее димерами.

К модификаторам второго типа относятся  $GeCl_4$  и  $SiCl_4$ , эффективно влияющие на состав сополимеров МАК и АК при использовании в катализитических количествах [6]. Из рис. 4в видно, что с увеличением содержания  $GeCl_4$  скорость исчерпания МАК из реакционной смеси падает. Это свидетельствует о понижении активности МАК в сополимеризации в присутствии  $GeCl_4$ . При содержании  $GeCl_4$  около 1 мол. % от МАК текущий

состав мономерной смеси не изменяется вплоть до 90–95% конверсии. Именно это соотношение было использовано далее при получении сополимера с повышенной композиционной однородностью. Механизм влияния  $GeCl_4$  на состав сополимеров непредельных кислот обсужден ранее на базе данных по составу сополимера и УФ-спектроскопии комплексов кислот с  $GeCl_4$  [6, 8]. Было высказано предположение об образовании донорно-акцепторных комплексов радикалов роста МАК или АК с  $GeCl_4$  (с участием 3d-орбиталей атома Ge) и об увеличении в связи с этим скорости соответствующей элементарной реакции сополимеризации.

Для изучения механических свойств сополимеров, синтезированных изложенным выше методом, был изготовлен ряд пленочных образцов, содержащих 29% МАК и менее. Это ограничение по составу вызвано тем, что прочность сополимера БА–МАК при содержании звеньев последней более 30 мол. % быстро падает. На рис. 5 сопоставлена прочность сополимеров БА–МАК, полученных дисперсионной сополимеризацией до глубоких конверсий в присутствии 1 мол. %  $GeCl_4$  и без модификатора состава. Штриховыми линиями показаны зависимости, выявленные ранее для сополимеров малой (композиционно однородные) и глубокой (композиционно неоднородные) конверсий при сополимеризации в массе [3]. Из рисунка следует, что прочность сополимеров БА–МАК, полученных комплексно-радикальной дисперсионной сополимеризацией до глубокой конверсии в присутствии катализитических количеств  $GeCl_4$  и не подвергнутых дополнительной очистке, существенно выше прочности сополимеров, синтезированных в тех же условиях, но без комплексообразователя. Это различие можно уверенно отнести за счет повышенной композиционной однородности сополимера при проведении процесса в присутствии  $GeCl_4$ , поскольку на основании данных рис. 4в можно предполагать отсутствие конверсионной составляющей композиционной неоднородности. Обращает внимание практическое совпадение зависимостей прочности от состава для композиционно однородных и неоднородных сополимеров при различных способах их синтеза — дисперсионной сополимеризацией и в массе. Этот факт является косвенным подтверждением того, что отмеченный выше эффект не связан с присутствием в сополимере малых количеств  $GeCl_4$  (0.2–0.3% от массы сополимера).

На рис. 6 приведены кривые растяжения сополимеров, содержащих 29% МАК и полученных дисперсионной сополимеризацией. Видно, что для сополимера, синтезированного в присутствии  $GeCl_4$

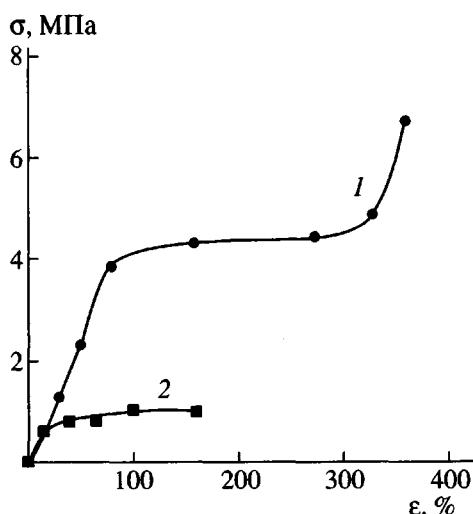


Рис. 6. Зависимость деформации от напряжения сополимеров, содержащих 29 мол. % МАК и полученных дисперсионной сополимеризацией до глубоких конверсий в присутствии модификатора (1) и без него (2).

характерно увеличение не только прочности, но и относительного удлинения при разрыве по сравнению с сополимером, полученным в тех же условиях, но без модификатора. Аналогичный результат также отмечен ранее при сравнении сополимеров, образующихся в массе сополимеризацией БА-МАК до малой (7%) и глубокой (более 80%) конверсий. Механизм влияния композиционной однородности на свойства сополимеров непредельных кислот был предложен нами на основании данных малоуглового рентгеновского рассеяния и теоретических расчетов [3, 6]. Предполагается, что упрочняющее влияние на свойства сополимеров непредельных кислот оказывают ансамбли от-

Разрушающее напряжение для склеенных композиций латунь-сополимер-латунь при использовании композиционно однородных (числитель) и неоднородных (знаменатель) сополимеров БА-МАК различного состава

Вид kleевого соединения	Значения разрушающего напряжения $\sigma \times 10^{-5}$ (Н/м <sup>2</sup> ) для образцов сополимеров с $m_2$		
	0.22	0.29	0.31
Без прогревания	39/11	110/14	38/9
С прогреванием при 300°C в течение 30 мин	400/221	760/176	539/126

носительно выпрямленных участков цепей, связанные последовательностями водородных связей.

В заключение нам представлялось целесообразным указать на еще одно свойство сополимера БА-МАК, где влияние композиционной однородности сополимера значительно. Три образца сополимера БА-МАК с составом, близким к оптимальному, т.е. обеспечивающему максимальную прочность, были опробованы для склеивания латуни. Оказалось, что и в этом случае усилие, необходимое для разъединения склеенных образцов, гораздо выше в случае композиционно однородного сополимера. На прочность kleевого слоя положительно влияет кратковременное прогревание (таблица). В данном случае образцы сополимера были получены сополимеризацией в масле до малых и глубоких конверсий с тем, чтобы избежать возможных эффектов взаимодействия модификатора с поверхностью подложки.

Работа выполнена в рамках программы “Университеты России”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная сополимеризация. М.: Химия, 1987.
2. Рябов С.А., Семчиков Ю.Д., Славницкая Н.Н., Смирнова Л.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 755.
3. Рябов С.А., Славницкая Н.Н., Зверева Е.В., Щурков В.Ф., Семчиков Ю.Д. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 253. № 1. С. 118.
4. Мягченков В.А., Френкель С.Я. Композиционная неоднородность сополимеров. Л.: Химия, 1988.
5. Славницкая Н.Н., Семчиков Ю.Д., Рябов А.В., Борт Д.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 8. С. 1756.
6. Рябов А.В., Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А., Славницкая Н.Н. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 6. С. 1414.
7. Николаев А.Ф., Гальперин В.М. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 11. С. 2469.
8. Князева Т.Е., Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А., Егорочкин А.Н. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 250. № 3. С. 650.

## Dispersion Complex-Radical Copolymerization of Butyl Acrylate with Methacrylic Acid and Properties of the Resulting Copolymer

L. A. Smirnova, N. V. Pastukhova, V. I. Cherednik, A. V. Ryabov, and Yu. D. Semchikov

*Nizhni Novgorod State University,  
pr. Gagarina 23/2, Nizhni Novgorod, 603600 Russia*

**Abstract**—In the dispersion copolymerization of butyl acrylate with methacrylic acid ( $M_2$ ), the latter monomer shows a significantly higher activity ( $r_1 = 0.04 \pm 0.01$  and  $r_2 = 4.2 \pm 0.3$ ). This leads to an appreciable conversion compositional heterogeneity of the copolymer. The addition of amines and the catalytic amounts of  $\text{GeCl}_4$  provides a constant current composition of the monomer feed up to high conversions. The tensile strength and elongation at break of the compositionally homogeneous copolymers prepared in the presence of the composition modifier are markedly higher than those of the copolymers synthesized without modifiers. It was shown that, in the gluing of brass surfaces, the compositionally homogeneous copolymers produce an adhesion layer the strength of which is higher by an order of magnitude compared to the compositionally heterogeneous copolymers of analogous composition.