

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ОКСАМИНА С-60, ИНИЦИИРОВАННОЙ ДИНИТРИЛОМ АЗОИЗОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

А. С. АСЛНЯН, Р. С. АРУТЮНЯН и Н. М. БЕПЛЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 28 IV 1988

Изучены закономерности полимеризации метилметакрилата в водных растворах *N*-октадецил-*N,N*-ди(полнооксипэтиленгликоль) амина, иницированной динитрилом азоизомасляной кислоты. Показано, что по сравнению с гомогенной при эмульсионной полимеризации скорость иницирования меньше, а энергия активации больше. Установлена симбатность между структурными изменениями мицелл и кинетикой полимеризации метилметакрилата. Рассмотрены закономерности изменения размеров полимерно-мономерных частиц в зависимости от концентрации ингредиентов и глубины превращения мономера.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 11.

В работе [1] нами были изучены кинетические закономерности эмульсионной полимеризации (ЭП) метилметакрилата (ММА) с применением в качестве эмульгатора *N*-октадецил-*N,N*-ди(полнооксипэтиленгликоль) амина [оксамин С-60; ОКА] среднего состава $C_{238}H_{479}NO_{110}$, а в качестве инициатора — персульфата калия (ПК). Как показано в работах [1, 2], на кинетику ЭП влияют как структурные изменения, происходящие в водных растворах ОКА, так и увеличение скорости распада ПК вследствие его взаимодействия с ОКА (как третичного амина).

В данной работе в качестве инициатора применялся динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК), который непосредственно не реагирует с третичными аминами [3]. Это дает возможность изучить в целом влияние структурных изменений раствора ОКА на кинетику ЭП, исключив непосредственное взаимодействие ОКА с инициатором.

Методы исследования и очистки компонентов описаны в работах [1, 3, 4]. Измерения проводились при $60 \pm 0,1^\circ$. В качестве ингибитора применялся маслорастворимый стабильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-бензил-пиперидин-1-оксид. Соотношение фаз мономер:вода-1:3.

Для доказательства отсутствия взаимодействия между ДАК и ОКА нами было изучено влияние ОКА на акт иницирования. Исследования показали, что существует строгая линейная зависимость между индукционными периодами и концентрациями ингибитора (рис. 1); она не зависит от концентрации ОКА, которая изменялась в интервале 0,2—6,0% от массы водной фазы. Эти данные показывают, что ДАК не взаимодействует как непосредственно с ОКА, так и с его мицеллами, следовательно, ОКА практически не влияет на скорость иницирования. Как

при гомогенной, так и при эмульсионной полимеризации скорость иницирования зависит от концентрации ДАК в первой степени:

$$W_i = K_i [\text{ДАК}], \quad (1)$$

причем значение W_i гомогенной полимеризации ММА примерно в 1,7 раза больше, чем при его эмульсионной полимеризации. Энергия активации иницирования (E_i) в эмульсиях равна ~ 144 кДж/моль, что значительно больше, чем E_i в массе (~ 126 кДж/моль) [5]. Аналогичные данные получены и в [4] при изучении полимеризации стирола в массе и в водных эмульсиях, также иницированной ДАК.

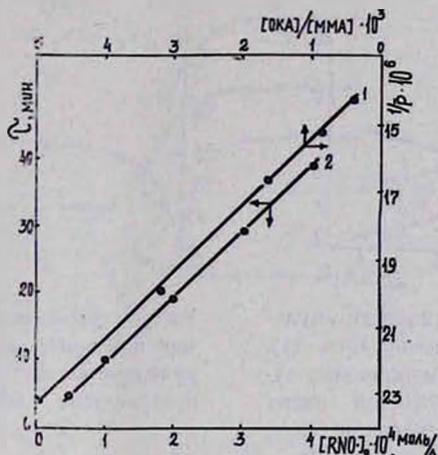


Рис. 1. Зависимости степени полимеризации от соотношений концентрации (моль/л) ОКА:ММА (1) и индукционных периодов от концентрации ингибитора (2): ДАК = 0,3%; ОКА = 2%; $t = 60^\circ$; конв. — 50%.

Исследования показали, что на кривых рис. 2 при концентрации ОКА $\sim 1\%$ наблюдается излом, причем характер зависимости скорости от концентраций ОКА до и после излома не меняется. На основании данных таблицы получается, что $W_n \sim [\text{ДАК}]^{0,22}$. Следовательно, зависимость скорости ЭП от концентрации ОКА и ДАК можно выразить уравнением:

$$W_n = K[\text{ОКА}][\text{ДАК}]^{0,22}, \quad (2)$$

где значения K в интервале концентрации ОКА до излома больше, чем после излома. Энергия активации реакции иницирования (144 кДж/моль) и полимеризации (77 кДж/моль), определенная на основании данных таблицы, в интервалах концентраций ОКА до и после излома одинакова. Таким образом, изменение константы скорости эмульсионной полимеризации ММА обусловлено изменением её энтропийного фактора.

Сопоставление данных, приведенных в работах [1, 2] и иллюстрированных на рис. 2, приводит к заключению, что независимо от природы мономера (метилметакрилат или стирол) и инициатора (ПК или ДАК) зависимость скорости ЭП и размеров полимерно-мономерных

частиц от концентрации ОКА аналогичны и при концентрации ОКА $\sim 1\%$ (от массы водной фазы) наблюдается излом на кривых, изображающих указанные зависимости. Примерно при этой же концентрации ОКА на кривых зависимости поверхностного натяжения, вязкости, плотности, pH системы и электропроводности от концентрации ОКА также наблюдается излом, являющийся следствием структурных изменений мицелл [2]. А как известно [6—8], от этих параметров зависит скорость ЭП. Таким образом, кинетика ЭП изученных мономеров в основном зависит от структурных изменений, происходящих в водных растворах ОКА.

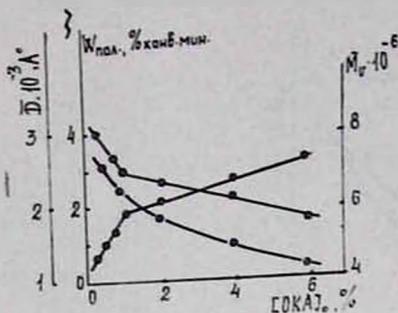


Рис. 2. Зависимости скорости эмульсионной полимеризации ММА (1), размеров полимерно-мономерных частиц (2) и молекулярной массы ПММА (3) от концентрации ОКА: ДАК = 0,3%; $t = 60^\circ$; конв. — 50%.

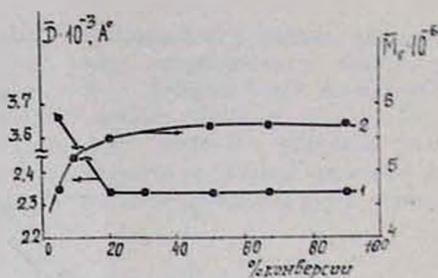


Рис. 3. Зависимости размеров полимерно-мономерных частиц (1) и молекулярной массы ПММА (2) от глубины превращения ММА: ДАК = 0,3%; ОКА = 2%; $t = 60^\circ$.

С ростом концентрации ОКА и ДАК молекулярная масса полиметакрилата (ПММА) уменьшается (рис. 2, табл.). Если в случае ДАК это связано с актом иницирования, то в случае ОКА есть основание предположить, что он участвует и в акте передачи цепи, что наблюдается также в присутствии третичных аминов [9]. На основании данных рис. 1 по формуле (3) [10] определялась константа передачи цепи через ОКА (C_s):

$$1/P = 1/P_0 + C_s [S]/[M] \quad (3)$$

Оказалось, что при 60° C_s равна $1,9 \cdot 10^{-3}$.

Таблица

Влияние концентрации ДАК и температуры на скорости иницирования и ЭП метилметакрилата на среднюю молекулярную массу (M) ПММА и размеры полимерно-мономерных частиц: $[ОКА] = 2\%$;
 $[RNO] = 2,67 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $t = 60^\circ$; конв. — 50%

[ДАК], %	W_p , % конв. · мин ⁻¹	$D \cdot 10^{-3}$, Å	$M \cdot 10^{-6}$	t , °C	τ , мин	$W_i \cdot 10^4$, моль/л · мин	W_p , % конв. · мин ⁻¹
0,6	2,5	2,25	4,3	70	5	0,534	4,78
0,3	2,2	2,34	5,7	60	27	0,039	2,2
0,15	1,85	2,40	7,2	55	58	0,046	1,6
0,06	1,52	2,45	8,1	50	120	0,022	0,97

В случае неионогенных эмульгаторов размеры полимерно-мономерных частиц мало зависят от степени превращения мономера [6]. Наши исследования показали, что при применении в качестве инициатора ДАК и эмульгатора ОКА размеры полимерно-мономерных частиц и молекулярная масса ПММА, начиная примерно с 20% конверсии, практически не меняются (рис. 3). При низких конверсиях (до 20%) размеры полимерно-мономерных частиц уменьшаются (рис. 3), что, по-видимому, обусловлено дроблением капелек эмульсии, возможно, связанным с изменением плотности и вязкости мономерной фазы [7, 8].

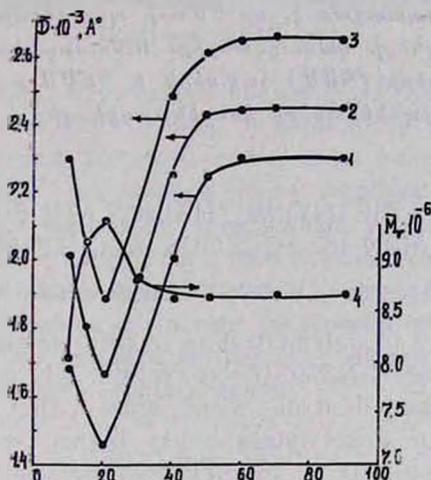


Рис. 4. Зависимости размеров полимерно-мономерных частиц (1—3) и молекулярной массы ПММА (4) от глубины превращения: ОКА = 2%/г; $t = 60^\circ$; ПК = $2,5 \cdot 10^{-3}$ (1), $5,0 \cdot 10^{-3}$ (2, 4), $10 \cdot 10^{-3}$ (3) моль/л.

В случае персульфата калия при низких конверсиях (до 20%) также происходит уменьшение размеров полимерно-мономерных частиц, однако при дальнейшей полимеризации их размеры начинают увеличиваться, а начиная с 60% превращения мономера они практически не изменяются (рис. 4), что, по-видимому, связано с взаимодействием персульфата калия с ОКА. Известно [11], что при взаимодействии персульфата калия с оксиэтилированными цепями последние разрываются с образованием формальдегида (в преобладающем количестве) и ацетальдегида (в меньшем количестве). Продукты взаимодействия ПК с ОКА менее поверхностно-активны, чем ОКА, и с ростом их концентрации размеры полимерно-мономерных частиц увеличиваются, что также подтверждается экспериментально (рис. 4). Необходимо учитывать изменение и структурно-механических свойств адсорбционных слоев полимерно-мономерных частиц, что тоже может привести к укрупнению последних.

При ЭП на молекулярную массу влияют также размеры полимерно-мономерных частиц. При сопоставлении экспериментальных данных (рис. 3, 4) можно сделать вывод, что уменьшение размеров полимерно-мономерных частиц приводит к уменьшению скорости обрыва цепи, а следовательно, и к увеличению молекулярной массы ПММА.

ԱԶՈՒԶՈՒԿԱՐԱԳԱԹՔՎԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ԶԱՐՈՒՑՎԱԾ ՄԵԹԻԼՄԵՏԱԿՐԻԼԱՏԻ
ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՕՔՍԱՄԻՆ-60-Ի
ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄԻՆԵՑԻՆՍԻ

Ա. Ս. ԱՍԼԱՆՅԱՆ, Ի. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ԱԻԿԴ-ով չարուցված ՄՄԱ-ի պոլիմերման օրինա-
չափովթյունները N-օկտադեցիլ-N,N-դի(պոլիօքսիէթիլենգլիկոլ)ամինի (օքսա-
մին C-60) (ՕՔԱ) ջրային լուծույթում:

Ցույց է տրված, որ համեմատած հոմոգեն պայմանների հետ էմուլսիոն
պոլիմերման (էՊ) չարուցման արագությունը փոքր է, իսկ ակտիվացման
էներգիան՝ մեծ: Հաստատված է, որ ՄՄԱ-ի պոլիմերման կինետիկան կախ-
ված է ՕՔԱ-ի միցելների կառուցվածքից: Ուսումնասիրված է պոլիմեր-մո-
նոմերային մասնիկների (ՊՄՄ) չափսերի և ՊՄՄԱ-ի մոլեկուլային զանգ-
վածի կախումը կոմպոնենտների կոնցենտրացիայից և մոնոմերի փոխարկ-
ման աստիճանից:

THE KINETICS OF METHYLMETHACRYLATE POLYMERIZATION-
INITIATED WITH AIBN IN AQUEOUS SOLUTIONS OF OXAMINE-60

A. S. ASLANIAN, I. S. HAROUTYUNIAN and N. M. BEYLERIAN

The regularities of polymerization of methylmethacrylate in aqueous
solutions of N-octadecyl-N,N-di(polyoxyethylenglycol)amine, initiated by
AIBN have been studied. It has been shown, that emulsion polymeri-
zation proceeds with lower rate and has higher activation energy than
homogeneous polymerization. Interrelations between structural changes
of micelles and the kinetics of methylmethacrylate polymerization have
been established. The dependences of polymer-monomer particles' size
variations on concentrations of ingredients and on monomer conversion
degree have been established.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Асланян А. С., Арутюнян Р. С., Акопян Г. Д., Бейлерян Н. М. — ВМС, Б, 1985, т. 27, № 6, с. 470.
2. Акопян Г. Д. — Зависимость кинетики некоторых химических реакций и эмульсионной полимеризации стирола от структуры мицелл N-октадецил-N,N-ди(полиоксизтиленгликоль)амина. Автореферат дисс. на соискание уч. степени, канд. хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1981, с. 127.
3. Бейлерян Н. М., Чалтыкян О. А., Авакян А. К. — Уч. зап. ЕГУ (естеств. науки), 1970, вып. 3, с. 72.
4. Арутюнян Р. С., Налбандян Дж. М., Григорян Дж. Д., Бейлерян Н. М. — Кин. и кат., 1985, т. 26, № 5, с. 1055.
5. Бейлерян Н. М., Погосян Ж. А. — Уч. зап. ЕГУ (естеств. науки), 1974, № 2, с. 118.
6. Елисеева В. И. — Полимерные дисперсии. М., Химия, 1980.
7. Арутюнян Р. С., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 5, с. 408.
8. Seutour R. V., Owen D. R., Tinnerman M. N., Losada C. J. — Amer. Chem. Soc. Polym. Repr., 1975, v. 16, № 1, p. 261.
9. Григорян Дж. Д., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 10, с. 842.
10. Оудиан Дж. — Основы химии полимеров. М., Мир, 1974, с. 195.
11. Геворкян М. Г., Погосян С. П., Пирумян Г. П., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 6, с. 434.