

Химия

УДК 541.64:542.952.

А. С. АСЛАНЯН, С. О. НАЛЧАДЖЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН

ВЛИЯНИЕ ДИМЕТИЛДОДЕЦИЛАМИНА НА СКОРОСТЬ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

1. Влияние природы инициатора и эмульгатора

Изучены закономерности полимеризации метилметакрилата (ММА) в эмульсиях в присутствии диметилдодециламина (ДДА) в зависимости от природы инициатора и эмульгатора.

Показано, что ДДА влияет на скорость полимеризации ММА только в присутствии эмульгатора. Независимо от природы инициатора (персульфат калия, перекись бензоила, динитрил азоизомасляной кислоты) ДДА уменьшает скорость эмульсионной полимеризации ММА. Предполагается, что ДДА меняет структуру слоя эмульгатора на поверхности полимерно-мономерных частиц, которые являются основным очагом полимеризации, или же влияет на коллоидные свойства эмульсии (а также на латекс).

Известно, что для регулирования молекулярных масс полученных полимеров при эмульсионной полимеризации (ЭП) особенно часто используются длинноцепочные меркаптаны, а в качестве инициатора полимеризации—персульфаты [1]. Если в присутствии одного персульфата полимеризация инициируется при температурах выше 40°C, то сочетание персульфата с третичными аминами может значительно снизить ее [2].

С этой точки зрения определенный интерес представляет диметилдодециламин (ДДА), так как он, с одной стороны, может имитировать додецилмеркаптан, с другой—образовать с персульфатом окислительно-восстановительную систему.

В данном сообщении изложены результаты, полученные при изучении ЭП метилметакрилата (ММА) в водных растворах полиоксиэтилированного гексанола (ОС-20) и пентадецилсульфоната натрия (Е—30). Инициатором служил персульфат калия (ПК) совместно с триэтиламинами (ТЭА). Эта система зарекомендовала себя как эффективный инициатор ЭП ММА [3, 4]. Для сравнения исследованы также пероксид бензоила (ПБ), который в принципе легко реагирует с третичными аминами, часто генерируя свободные радикалы [5] и динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК). Последний индифферентен по отношению к третичным аминам [6] и не передает цепь [7].

Экспериментальная часть. ПК пятикратно перекристаллизован из

бидистиллята и осушен при 35°C. ПБ переосажден из хлороформного раствора метанолом и осушен под вакуумом при температуре < 35°C. ДАК перекристаллизован из метанольного раствора. ММА очищался по известной прописи [3]. ДДА хроматографически чистый.

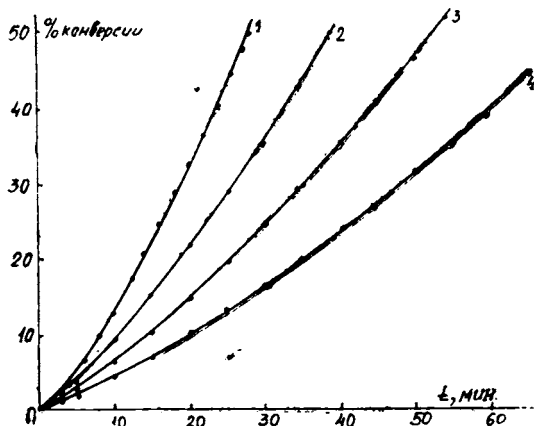


Рис. 1. Кинетические кривые ЭП ММА: $[MMA] = 33,3\%$; $[PK]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[TЭА]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[OC-20]_0 = 3\%$ (от водной фазы); $T = 303K$. $[ДДА]_0 = 1-0$; 2— $0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 3— $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 4— $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Использовались свежеперегнанные ММА и ТЭА. Дисперсионная среда—бидистиллированная вода. Соотношение фаз орг.:вода=1:2. Скорость ЭП определялась dilatометрически. Температура термоста-та поддерживалась постоянной с точностью $\pm 0,05^\circ C$. Эмульгаторы (ОС-20 и Е-30) использовались без дополнительной очистки.

1. Инициатор ПК-ТЭА.

На рис. 1 приведены кинетические кривые, полученные в присутствии различных начальных концентраций ДДА. Из этого рисунка следует, что, во-первых, процесс протекает с самоускорением (ДДА не снимает самоускорение), во-вторых, с увеличением $[ДДА]_0$ скорость полимеризации уменьшается. В табл. 1 приведены начальные скорости полимеризации при различных $[ДДА]_0$.

Таблица 1

Зависимость скорости полимеризации от $[ДДА]_0$.

$[PK]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[TЭА]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[OC-20] = 3\%$ (от водной фазы); $T = 303K$, конв.—50%.

$10^2 \cdot [ДДА]_0$, моль/л	0	0,5	1,0	2,0
$W_{пол.}$ % конв. мин. ⁻¹	2,2	1,36	1,07	0,78

Из этих данных следует, что $W_{пол.} = \frac{a}{b + [ДДА]_0}$ (1), где а и б—

константы, которые легко могут быть определены.

Для того чтобы убедиться в том, что ДДА не влияет на механизм инициирования (т. е. замедление процесса не обусловлено его действием на акт инициирования) нами определялась концентрационная зависимость скорости полимеризации от $[TЭА]_0$. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Зависимость скорости полимеризации ММА от $[ТЭА]_0$.
 $[ИК]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[ДДА]_0 = 0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[ОС-20]_0 = 3\%$;
 $T = 303K$; конв.—50%

$10^2 \cdot [ТЭА]_0$, моль/л	0,25	0,5	1,0	2,0	4,0
$W_{пол.}$ % конв. мин. ⁻¹	0,6	0,76	1,0	1,36	1,8
$W_{пол.}^2$ (конв. %) ² (мин. ⁻¹) ²	0,36	0,58	1,0	1,85	3,24

Из приведенных данных следует, что $W_{пол.} \sim [ТЭА]_0^{1/2}$, это указывает на то, что $W_{ини} \sim [ТЭА]_0$.

Эффективная энергия активации, определенная по температурной зависимости начальных скоростей, равна 27,6 кДж/моль.

2. Инициатор ПБ.

Из рис. 2 следует, что, во-первых, в отличие от системы ПҚ+ТЭА при применении ПБ в процессе по крайней мере, при 323 К до 30%-ной конверсии не наблюдается самоускорение, во-вторых, и в этом случае ДДА замедляет общий процесс. При изменении начальной концентрации ПБ в 10 раз (от 0,02 до 0,2 моль/л по мономеру) установлено, что в отсутствие и в присутствии ДДА $W_{пол.} \sim [ПБ]_0^{1/2}$, что соответствует литературным данным.

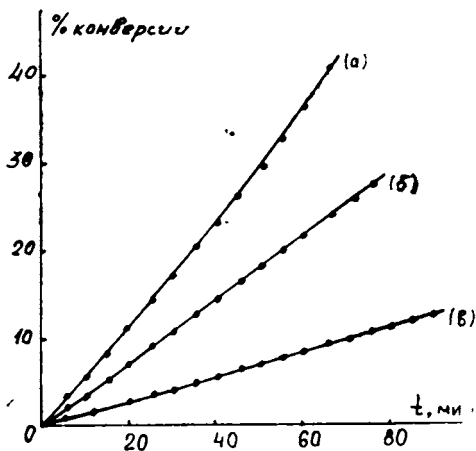


Рис. 2. Кинетические кривые ЭП ММА: $[ММА] = 33,3\%$; $[ОС-2]_0 = 3\%$ (от водной фазы); $T = 323K$ а — $[ПБ]_0 = 2 \cdot 10^{-1}$ моль/л; $[ДД]_0 = 0$; б — $[ПБ]_0 = 2 \cdot 10^{-1}$ моль/л; $[ДДА]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; в — $[ПБ]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[ДДА] = 0$.

Можно заключить, что ПБ с ДДА не образует окислительно-восстановительной системы.

3. Инициатор ДАК.

Влияние ДАК на скорость ЭП ММА нами изучено более подробно. На рис. 3 приведены кинетические кривые, полученные при различных условиях, а именно: полимеризация проводилась а) в массе в отсутствие и присутствии ДДА, б) в водной эмульсии ОС-20 в присутствии и в отсутствие ДДА и ТЭА.

Из сравнения полученных кинетических данных можно прийти к некоторым выводам.

ДДА не играет роли эмульгатора и не влияет на скорость полимеризации ММА в массе. В присутствии ОС-20 почти в 6,5 раза увеличивается скорость полимеризации, что находится в полном согласии с литературными данными [8]. ТЭА практически не влияет на скорость ЭП ММА, инициирован-

ной ДАК. В этих условиях процесс, по крайней мере до 50%-ной конверсии, протекает без самоускорения.

В присутствии ДДА и в этом случае процесс с самого начала протекает с самоускорением, кроме того, ДДА замедляет полимеризацию.

С целью выяснения роли природы эмульгатора ОС-20 заменялся на анионоактивный Е-30.

Как следует из рис. 4 при замене ОС-20 на Е-30, хотя вначале имеется некоторая нестационарность, тем не менее в дальнейшем процесс протекает с постоянной и большей скоростью. В этом случае в стационарной области ДДА незначительно замедляет реакцию.

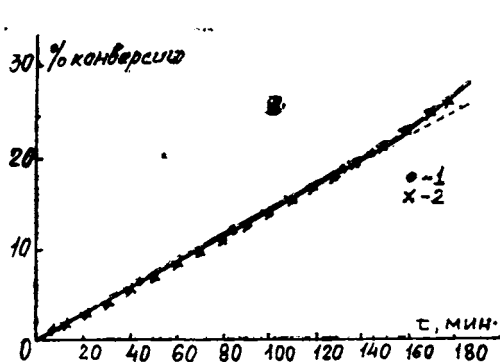
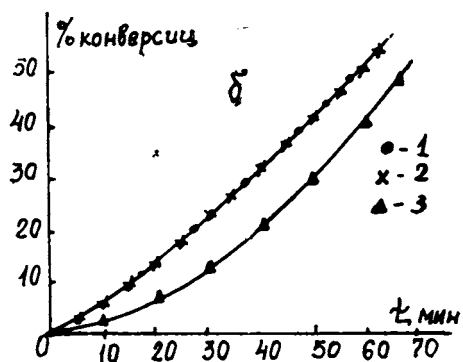


Рис. 3. а. Кинетические кривые полимеризации ММА в массе: $[ДАК]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ м.л.; Т-323К. 1— $[ДДА]_0 = 0$; 2— $[ДДА]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л (конц. ДАК и ДДА рассчитаны по мономеру).



б. Кинетические кривые ЭП ММА: $[ММА] = 33,3\%$; $[ДАК]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[ОС20]_0 = 3\%$ (от водной фазы); Т-323К. 1— $[ДДА]_0 = 0$; $[ТЭА]_0 = 0$; 2— $[ДДА]_0 = 0$; $[ТЭА]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 3— $[ДДА]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[ТЭА]_0 = 0$.

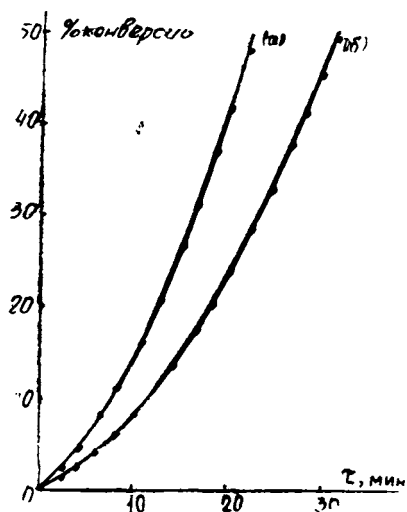


Рис. 4. Кинетические кривые ЭП ММА: $[ММА] = 33,3\%$; $[ДАК]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $[Е-30] = 2\%$ (от водной фазы); Т-323К. а— $[ДДА]_0 = 0$; б— $[ДДА]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Для наглядности полученные данные приводятся в табл. 3.

Для того чтобы обсудить полученные результаты, необходимо сопоставление данных по влиянию ДДА не только на скорость полимеризации, но и на среднюю степень полимеризации, на молекулярно-массовое распределение (ММР) полученных образцов полиметилмета-

Инициатор	Эмульгатор	$10^2 \cdot [ДДА]_0$, моль/л	Т°К	$W_{полл.}$ % КОНВ. мин ⁻¹	Добавки
ПК+ТЭА	ОС-20	0	303	2,0	—
		2	303	1,3	—
ПБ	ОС-20	0	323	0,6	—
		2	323	0,37	—
ДАК	—	0	323	0,14	—
		2	323	0,14	—
	ОС-20	0	323	0,9	—
		0	323	0,9	ТЭА
		2	323	0,5	—
	Е 30	0	323	2,5	—
		2	323	1,9	—

крилатов (ПММА) и на коллоидно-химические свойства реакционной системы в целом.

Полученные вопросы будут предметом обсуждения в следующих сообщениях.

Общим выводом является то, что ДДА с пероксидами не образует окислительно-восстановительную систему и не является компонентом иницирующей системы радикальной полимеризации. Только при наличии мицелл действует на скорость ЭП ММА, причем независимо от природы инициатора замедляет полимеризацию. Это может быть связано с тем, что он изменяет структуру слоя эмульгатора на поверхности полимерно-мономерных частиц (ПМЧ), где, по-видимому, протекает в основном полимеризация, или же в его присутствии уменьшается число ПМЧ, т. е. число «зон» полимеризации в результате его действия на коллоидно-химические свойства как эмульсии, так и латекса.

Кафедра физической и коллоидной химии

Поступила 29.09.1987

ЛИТЕРАТУРА

- Шагинян А. А., Физико-химические основы структурной организации ионных мицелл и адсорбционных слоев и их функционирования в процессе формирования макромолекул, автореферат диссертации на соискание уч. степ. доктора химических наук, Москва, ИХФ АН СССР, 1981.
- Бейлерян Н. М., Системы амин-перекись как источники свободных радикалов и своеобразные инициаторы радикальной полимеризации, автореферат диссертации на соискание уч. степ. доктора химических наук, Ереван, ЕГУ. 1974.

3. Асланян А. С., Бейлерян Н. М., Налчаджян С. О. Кинетика ЭП ММА, инициированной системой персульфат-амин. 11—О механизме инициирования.—Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 1, с. 12—17.
4. Асланян А. С., Бейлерян Н. М., Налчаджян С. О. Кинетика ЭП ММА, инициированной системой персульфат-амин. 1—Макрокинетические закономерности в водных растворах пентадецилсульфоната натрия.—Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 9, с. 699—703.
5. Согомонян Б. М. О роли растворителя в реакции перекиси бензоила с триэтаноламином, автореферат диссертации на соискание уч. степ. кандидата химических наук, Ереван, ЕГУ, 1977.
6. Бейлерян Н. М., Чалтыкян О. А., Авакян А. К. Изучение влияния аминов и аминоспиртов на разложение динитрила азонзоемасляной кислоты и на инициированную им полимеризацию стирола.—Уч. записки ЕГУ, 1970, № 3, с. 72—77.
7. Багдасарьян Х. С. К теории радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, с. 13, 21.
8. Елисеева В. И. Полимерные дисперсии. М.: Химия, 1980.

Ա մ փ ն փ ու մ

Ցույց է տրված, որ դիմեթիլդոդեցիլամինը (ԴԴԱ) ազդում է մեթիլմետակրիլատի (ՄՄԱ) պոլիմերման արագության վրա միայն էմուլզատորի ներկայությամբ: Անկախ հարուցիչի բնույթից (կալիումի պերսուլֆատ—տրիէթանոլամին, բենզոիլպերօքսիդ, ազոբիզոկարբազաթթվի դինիտրիլ) ԴԴԱ-ն դանդաղեցնում է մեթիլմետակրիլատի (ՄՄԱ) էմուլսիոն պոլիմերումը: Ծնթադրվում է, որ ԴԴԱ-ն փոփոխում է պոլիմերման հիմնական օջախը հանդիսացող պոլիմեր-մոնոմերային մասնիկների մակերեսը կազմող էմուլզատորային շերտի կառուցվածքը կամ ազդում է էմուլսիայի (նաև լատեքսի) կոլոիդային հատկությունների վրա:

S u m m a r y

It has been shown that dimethyldodecylamine (DMDA) acts on the rate of MMA polymerization only in the presence of emulsifiers. Regardless of the character of the initiator (potassium persulfate+triethanolamine, BP or AIBN) DMDA retards the MMA emulsion polymerization. It has been assumed that DMDA acts either on the structure of the emulsifier layer on the PMP—the main loci of the polymerization, or on the colloidal properties of the emulsion (or the latex).