



## ХИМИЯ

УДК 541(64+127):542.952

### КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ЭМУЛЬСИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛАКРИЛАТА С НЕКОТОРЫМИ ГИДРОФИЛЬНЫМИ МОНОМЕРАМИ

Н. В. Кожевников, М. Д. Гольдфейн, Н. И. Кожевникова

Саратовский государственный университет  
E-mail: KozevnikovNV@info.sgu.ru

Эмульсионная сополимеризация метилакрилата с метакриловой кислотой или акрилонитрилом исследована dilatометрическим методом и методом спектра мутности. Несоответствие кинетики и механизма процесса классическим представлениям об этой реакции обусловлено реализацией различных механизмов нуклеации; взаимодействием радикалов в водной фазе, приводящим не только к обрыву цепи, но и к формированию поверхностно-активных олигомеров, выполняющих роль эмульгатора; присутствием нескольких растущих радикалов в полимерно-мономерных частицах и проявлением гель-эффекта; флокуляцией частиц на разных стадиях полимеризации; частичной растворимостью в мономере некоторых из исследованных эмульгаторов. Показана зависимость указанных процессов от природы сомономера.

**Ключевые слова:** эмульсионная полимеризация, метилакрилат, метакриловая кислота, акрилонитрил, кинетика, механизм.

#### Kinetics and Mechanism of Emulsion Copolymerization of Methyl Acrylate with Some Hydrophilic Monomers

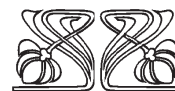
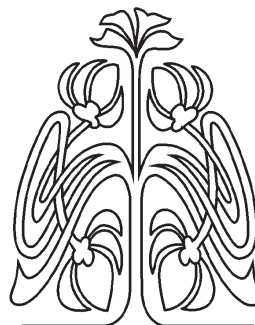
N. V. Kozhevnikov, M. D. Goldfein, N. I. Kozhevnikova

Emulsion copolymerization of methyl acrylate with metacrylic acid or acrylonitrile was investigated by means of dilatometry and the turbidity spectrum method. The discrepancy between the kinetics and mechanism of this process and the classical knowledge of this reaction is due to realization of several nucleation mechanisms; radical-radical interaction in the aqueous phase leading to the formation of surfactant oligomers (which act as an emulsifier) as well as to chain termination; the presence of several growing radicals in polymer-monomer particles and the gel effect manifestation; flocculation of particles at various stages of polymerization; partial dissolution of some of the examined emulsifiers in the monomer. The dependence of the said processes on the comonomer's nature is shown.

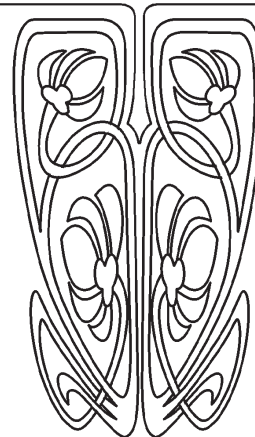
**Key words:** emulsion polymerization, methyl acrylate, metacrylic acid, acrylonitrile, kinetics, mechanism.

#### Введение

Эмульсионная полимеризация виниловых мономеров характеризуется сложным механизмом, что обусловлено многофазностью эмульсионной системы, локализацией элементарных реакций в её различных зонах. Классические представления о механизме и кинетике протекания этой реакции [1, 2] оказываются недостаточными, особенно для описания процессов полимеризации мономеров с относительно высокой водорастворимостью. Имеется большое количество экспериментальных данных [3–5], полученных в том числе и авторами данной статьи [6, 7], указывающих на необходимость учета различных механизмов нуклеации, бимолекулярного обрыва цепи в водной фазе, флокуляции полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) на разных стадиях эмульсионной полимеризации акриловых



НАУЧНЫЙ  
ОТДЕЛ





и метакриловых мономеров. Сложность процесса в ещё большей степени возрастает при проведении совместной полимеризации нескольких мономеров. В отличие от реакции в блоке или растворе, эмульсионная сополимеризация зависит не только от характера химического взаимодействия сомономеров с растущими радикалами, но и от факторов, влияющих на топохимию процесса, число образовавшихся ПМЧ, их стабилизацию. При сополимеризации мономеров с разной растворимостью в воде может изменяться механизм нуклеации. Влияние сомономеров на эмульсионную полимеризацию характеризуется их распределением по фазам и воздействием на процессы в каждой из них. К тому же параметры реакционной способности у некоторых мономеров изменяются в зависимости от среды [8].

Цель данной работы – выяснение кинетики и установление механизма совместной эмульсионной полимеризации метилакрилата с метакриловой кислотой или акрилонитрилом, которая является основой получения многих промышленно важных акриловых полимерных дисперсий.

#### Экспериментальная часть

В данной работе исследованы кинетика и механизм эмульсионной сополимеризации метилакрилата (МА) с метакриловой кислотой (МАК) или акрилонитрилом (АН). Суммарная доля мономеров составляла 20% от массы реакционной системы. В качестве эмульгатора использовали лаурилсульфат натрия (ЛС), или сульфатированный оксиэтилированный алкилфенол Неонол АФ<sub>9-12</sub>С. Инициатор – персульфат аммония (ПСА). Полимеризация проводилась в бескислородных условиях в атмосфере гелия. Кинетика процесса регистрировалась dilatометрическим методом, а также методом спектра мутности [9] (измерение скорости полимеризации и числа полимерно-мономерных частиц в дисперсии при разных конверсиях и начальных условиях). Более подробное описание экспериментальной части работы приведено в [6].

#### Результаты и их обсуждение

Отличительной чертой эмульсионной сополимеризации МА с АН или МАК является то, что состав сомономеров влияет не только на свойства образующихся латексов и скорость реакции, но и на характер зависимости скорости от времени или глубины превращения. Например, увеличение содержания МАК замедляет полимеризацию и увеличивает значение конверсии  $q_{max}$ , при которой достигается максимальная для данных условий скорость реакции  $W_{max}$  (рис. 1). Между тем данные о равновесной растворимости МА в своем

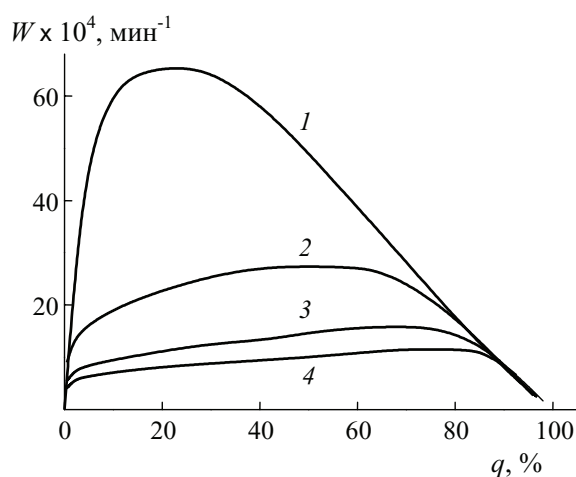


Рис. 1. Зависимость скорости эмульсионной сополимеризации МА с МАК от глубины превращения: [МАК] = 0 (1), 4 (2), 8 (3) и 14% от [М] (4); [ПСА] =  $2 \times 10^{-3}$  моль/л; [Неонол] = 1%; 60 °С

мономере [4] указывают на то, что исчезновение капле мономера и окончание участка постоянной скорости на кинетических кривых (окончание второй стадии эмульсионной полимеризации) должно наблюдаться уже при  $q = 16\%$ .

Зависимость скорости эмульсионной сополимеризации от состава мономеров обусловлена, с одной стороны, изменением скорости реакции в ПМЧ, а с другой – изменением количества латексных частиц в эмульсии. Последнее определяется влиянием мономерного состава на процессы нуклеации и флокуляции.

В присутствии МАК, несмотря на низкий коэффициент её распределения между водной и мономерной фазами [3], увеличивается концентрация мономера, растворенного в воде. Судя по величинам констант сополимеризации МА с МАК [10], реакция в воде происходит с преимущественным участием молекул кислоты, причем с относительно низкой скоростью, характерной для полимеризации МАК в слабокислых водных растворах [11]. Высокое содержание звеньев МАК в образующихся в воде олигомерных радикалах увеличивает длину цепи, при достижении которой они могут зарождают частицы по механизму гомогенной нуклеации, и затрудняет мицеллярную нуклеацию (из-за плохой растворимости в мономерах олигомерных радикалов, содержащих звенья МАК). В результате МАК увеличивает вероятность взаимодействия радикалов в водной фазе, приводящего к обрыву реакционных цепей, снижению валовой скорости, уменьшению числа ПМЧ и увеличению их размеров.

Высокая скорость полимеризации в частицах может поддерживаться и после исчерпания капле мономера вследствие создания условий для сосуществования в ПМЧ нескольких расту-

щих полимерных радикалов и возникновения гель-эффекта, который усиливается с ростом скорости иницирования (таблица). Это влияет на форму кинетических кривых, являясь причиной наблюдаемого увеличения  $q_{max}$ .

**Значения глубины превращения, при которой достигается максимальная скорость эмульсионной гомо- и сополимеризации метилакрилата при разных составах мономеров и концентрациях инициатора (эмульгатор – Неонол, 1%; 60 °С)**

[ПСА]×10 <sup>3</sup> , моль/л	$q_{max}$ , %		
	МА	МА–МАК (8%)	МА–АН (8%)
0.25	20.5	58.5	13.0
1	23.5	61.0	14.0
2	25.5	64.5	15.5
4	30.0	70.0	16.5
8	33.0	74.0	19.5

При сополимеризации МА с АН также наблюдается уменьшение скорости реакции, однако конверсия, при которой достигается максимальная скорость, снижается по сравнению с гомополимеризацией и с сополимеризацией с МАК (см. таблицу), что свидетельствует об уменьшении гель-эффекта.

Как и при эмульсионной полимеризации МА [6, 7], число частиц в эмульсии в случае сополимеризации с рассматриваемыми сомономерами зависит от конверсии. На характер этой зависимости влияет природа эмульгатора. Ранее [6, 7] отмечалось, что в случае Неонола, который частично растворим в акрилатах, при увеличении конверсии происходит постепенное увеличение числа частиц, что обусловлено выделением из капель мономера и ПМЧ растворенного в них эмульгатора. Но при высоких степенях превращения количество частиц начинает уменьшаться вследствие флокуляции, протекающей на третьей стадии реакции. При использовании лаурилсульфата натрия, который практически нерастворим в мономере, дополнительной подпитки реакционного раствора эмульгатором по ходу полимеризации не происходит и увеличения числа ПМЧ не наблюдается (рис. 2, кривая 4). Аналогичные закономерности обнаружены и при исследовании сополимеризации МА с АН. Причем уменьшение числа ПМЧ происходит лишь в самом конце реакции при больших конверсиях, а на протяжении почти всей третьей стадии процесса число частиц постепенно увеличивается (эмульгатор – Неонол, кривая 2) или практически не изменяется (ЛС, кривая 3). Сопоставление указанных данных позволяет сделать вывод о том, что АН снижает флокуляцию на третьей стадии полимеризации.

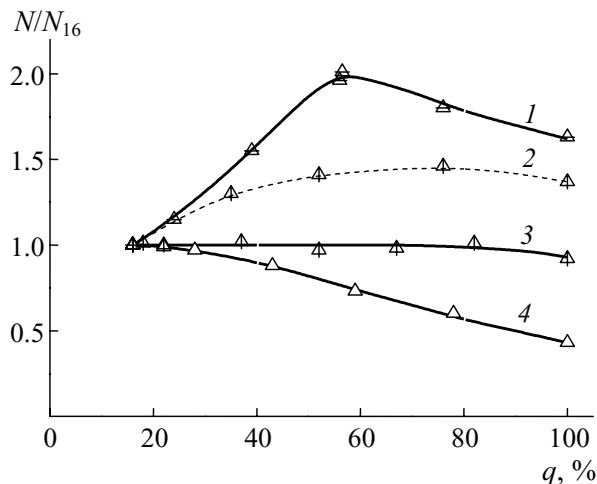


Рис. 2. Изменение числа частиц в эмульсии на третьей стадии эмульсионной гомо- (4) и сополимеризации МА с МАК (8%) (1) и АН (8%) (2, 3). Эмульгатор (1%): ЛС (1, 3, 4) и Неонол (2). [ПСА] = 0,25 × 10<sup>-3</sup> моль/л; 60 °С

Кроме того, при сополимеризации с АН образуются более стабильные дисперсии и уменьшается количество коагулома по сравнению с мономерными системами, содержащими МАК.

Флокуляция частиц на третьей стадии полимеризации играет более важную роль при использовании растворимых в мономере эмульгаторов (Неонол), что связано с формированием в таких условиях новых частиц по ходу реакции. Следствием флокуляции является экстремальная зависимость числа частиц в конечной полимерной дисперсии  $N_{100}$  (когда  $q$  стремится к 100%) от концентрации ПСА. При гомополимеризации с использованием ЛС наблюдалось только постепенное увеличение  $N_{100}$  с ростом содержания инициатора [6, 7].

Однако при сополимеризации МА с МАК экстремальная зависимость числа частиц была обнаружена и с ЛС (рис. 3). Таким образом, этот сомономер придает системам с ЛС кинетические свойства, характерные для систем с Неонолом. Их особенностью является увеличение числа ПМЧ не только на первой стадии процесса, но и при более высоких конверсиях (см. рис. 2, кривая 1). Но причина возникновения такого эффекта при сополимеризации в присутствии эмульгатора ЛС отличается от той, что предполагалась для случая с Неонолом. При сополимеризации МА с МАК возрастает вероятность обрыва реакционных цепей в водной фазе, что приводит к образованию водорастворимых поверхностно-активных молекул, обладающих мицеллообразующими свойствами и способствующих нуклеации [12]. То есть возникают олигомеры, играющие роль «собственного» эмульгатора. В результате реализуется один из возможных механизмов стабилиза-

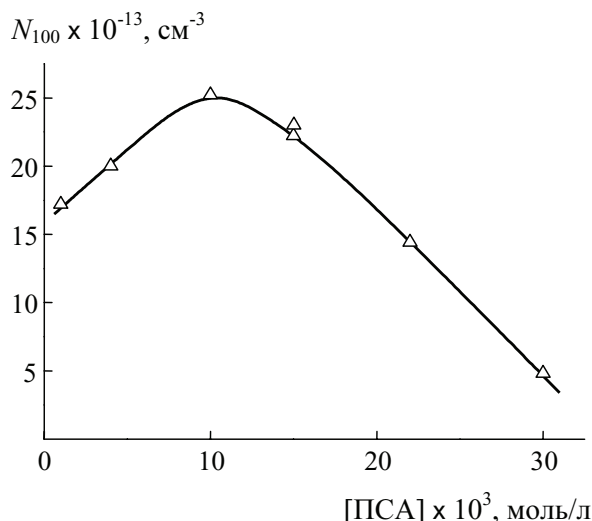


Рис. 3. Зависимость числа частиц в полимерной дисперсии, полученной при эмульсионной сополимеризации МА с МАК (5%), от концентрации инициатора. [ЛС] = 1%; 50 °С

ции частиц, характерный для безэмульгаторной эмульсионной полимеризации [12]. Благодаря квадратичному обрыву, образование таких олигомерных молекул продолжается в течение всей реакции, что приводит к формированию новых ПМЧ. Однако возникновение новых частиц по ходу полимеризации (вследствие выделения в водную фазу из капель и ПМЧ растворенного в мономере эмульгатора или из-за возникновения «собственного» эмульгатора при взаимодействии олигомерных радикалов в воде), имеющих плохо защищенную поверхность, способствует усилению процессов флокуляции.

Возможно, что олигомеры с поверхностно-активными свойствами, играющие роль «собственного» эмульгатора, образуются и при сополимеризации с АН. Но эффект увеличения числа частиц в этом случае меньше, чем при сополимеризации с МАК, и он компенсируется слабой флокуляцией, что в результате приводит к независимости  $N$  от конверсии (см. рис. 2).

Удельная скорость реакции в частице  $w = W/(N[M]_q)$  при конверсии, соответствующей достижению общей максимальной скорости полимеризации, в системе МА–АН меньше, чем при гомополимеризации МА. ( $[M]_q$  – концентрация мономера в ПМЧ). Учитывая, что константы роста полимеризации МА и АН имеют близкие значения [13], можно сделать вывод об уменьшении среднего числа радикалов в ПМЧ и снижении гель-эффекта при сополимеризации с АН. Это возможно при более быстром обрыве цепей в частицах по сравнению с гомополимеризацией. Действительно, АН увеличивает скорость реакции обрыва, так как константа этой реакции  $k_o$  у АН

почти на два порядка больше, чем у акриловых эфиров [13]. Влияние гель-эффекта снижается при уменьшении концентрации инициатора и при малом его содержании в системах с АН гель-эффект практически отсутствует. Об этом свидетельствует независимость удельной скорости в частицах от глубины превращения в этих условиях (рис. 4, кривая 3), в то время как в случае гомополимеризации (рис. 4, кривая 2), величина  $w$  выросла за третью стадию реакции почти в два раза.

Увеличение удельной скорости полимеризации в частице с ростом глубины превращения при сополимеризации с МАК свидетельствует о сильном гель-эффекте (рис. 4, кривая 1). Однако, в отличие от гомополимеризации МА, он возникает лишь при высоких конверсиях. Это отражается на форме кинетических кривых: скорость реакции возрастает при больших конверсиях и её максимальные значения достигаются на заключительной стадии полимеризации. Как уже отмечалось, МАК более активно, чем акриловые эфиры, участвует в реакции сополимеризации как в водной, так и органической среде (судя по величинам констант сополимеризации). Однако константа роста полимеризации МАК в массе или органическом растворителе намного меньше, чем в воде, и меньше, чем у акриловых эфиров [14]. Это должно приводить к снижению скорости полимеризации, уменьшению молекулярной массы полимера и вязкости в частицах. Таким образом, условия для возникновения гель-эффекта при сополимеризации с МАК создаются лишь при высоких конверсиях, когда и происходит ускорение реакции в ПМЧ, причем более сильное, чем в случае гомополимеризации (см. рис. 4).

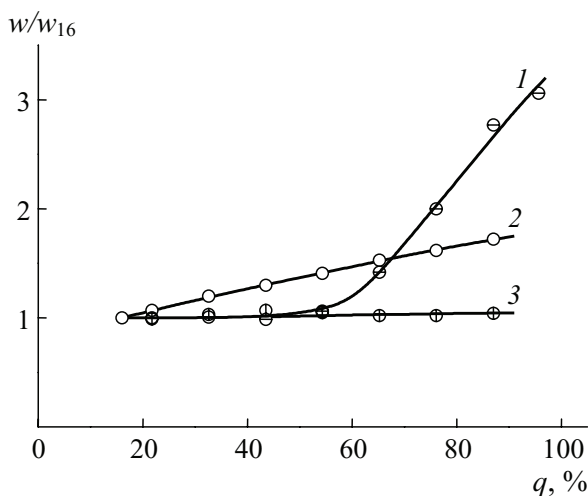


Рис. 4. Изменение удельной скорости реакции в частицах на третьей стадии эмульсионной гомо- (2) и сополимеризации МА с МАК (8%) (1) и АН (8%) (3). [ПСА] = 0.25 x 10<sup>-3</sup> моль/л; [ЛС] = 1%; 60 °С



Увеличение максимальной скорости гомополимеризации МА с ростом концентрации ПСА происходит в различной степени в разных диапазонах концентраций инициатора. В результате график зависимости скорости от концентрации инициатора в логарифмических координатах (который используется для нахождения порядка реакции по инициатору  $n_u$ ) имеет вид ломаной линии с точкой перегиба (рис. 5). Величина  $n_u$ , найденная при относительно малых концентрациях инициатора (меньших, чем в точке перегиба), оказалась больше теоретически ожидаемой величины 0,4, а в области относительно высокого его содержания – меньше, чем 0,4. Изменение скорости эмульсионной полимеризации при увеличении содержания инициатора определяется его влиянием на число частиц в эмульсии (зависящее от процессов флокуляции), а также на скорость реакции в ПМЧ, которая возрастает благодаря усилению гель-эффекта. Поэтому при относительно низких концентрациях инициатора, когда флокуляция еще слаба, усиление гель-эффекта с ростом [ПСА] обуславливает более резкую, чем по классическим представлениям, зависимость скорости от концентрации инициатора. При высоком содержании инициатора усиление флокуляции снижает величину  $n_u$ .

Наличие сомономеров влияет на характер этой зависимости. Порядок реакции по инициатору  $n_u$ , найденный в области относительно малых концентраций ПСА, уменьшается при повышении содержания МАК, но увеличивается с ростом АН. В области концентраций инициатора, более высоких, чем в точке перегиба, сомомеры увеличивают  $n_u$  по сравнению с тем, что наблюдается при гомополимеризации. В результате при сопо-

лимеризации с МАК различия в значениях  $n_u$  до и после точки перегиба становятся все меньше и при относительно высоких концентрациях МАК (14 %) перегиб на зависимости  $\lg W_{\max}$  от  $\lg[\text{ПСА}]$  исчезает (см. рис. 5).

Уменьшение  $n_u$  при сополимеризации с МАК (в области малых концентраций ПСА) указывает на ослабление в присутствии этого мономера зависимости гель-эффекта от скорости иницирования. Напротив, АН снижает гель-эффект, но увеличивает степень его зависимости от [ПСА], что приводит к росту  $n_u$ . Увеличение под влиянием изученных сомономеров порядка по инициатору при относительно высоком его содержании указывает на ослабление флокуляции на начальных стадиях полимеризации. Это приводит к росту концентрации ПСА, соответствующей точке перегиба.

### Заключение

Проведенные исследования позволили установить ряд закономерностей эмульсионной сополимеризации метилакрилата с некоторыми гидрофильными мономерами. Дано объяснение обнаруженных эффектов с привлечением представлений о различных механизмах нуклеации, гель-эффекте, квадратичном обрыве олигомерных радикалов в водной фазе, возникновении поверхностно-активных олигомеров, играющих роль эмульгатора, флокуляции полимерно-мономерных частиц и влиянии на указанные процессы условий проведения полимеризации (концентрация инициатора, природа эмульгатора) и состава мономеров.

### Список литературы

1. Harkins W. D. General Theory of Mechanism of Emulsion Polymerization // J. Amer. Chem. Soc. 1947. Vol. 69, № 6. P. 1428–1444.
2. Smith W. V., Ewart R. H. Kinetics of Emulsion Polymerization // J. Chem. Phys. 1948. Vol. 16. P. 592–599.
3. Елисеева В. И., Иванчев С. С., Кучанов С. И., Лебедев А. В. Эмульсионная полимеризация и её применение в промышленности. М.: Химия, 1976. 240 с.
4. Елисеева В. И. Полимерные дисперсии. М.: Химия, 1980. 296 с.
5. Иванчев С. С. Радикальная полимеризация. Л.: Химия, 1985. 280 с.
6. Кожевников Н. В., Кожевникова Н. И., Гольдфейн М. Д. Некоторые особенности кинетики и механизма эмульсионной полимеризации метилакрилата // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2010. Т. 53, вып. 2. С. 64–68.
7. Kozhevnikov N. V., Goldfein M. D., Trubnikov A. V., Kozhevnikova N. I. Emulsion Polymerization of (Meth) Acrylates. Characteristics of Kinetics and Mechanism // J. Balkan Tribological Association. 2007. Vol. 13, № 3. P. 379–386.

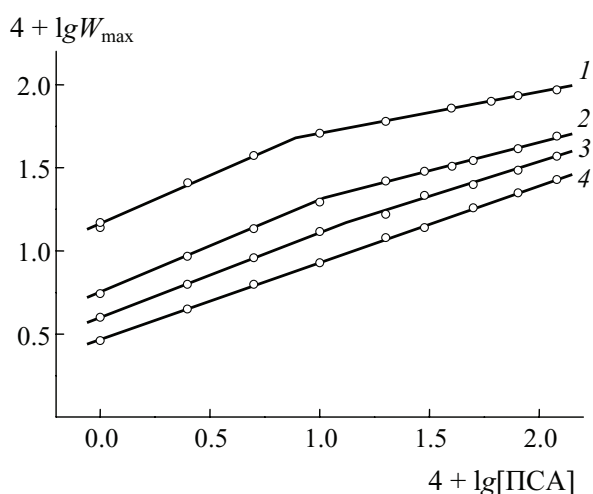


Рис. 5. Зависимость скорости эмульсионной гомо- и сополимеризации МА с МАК от концентрации инициатора. [МАК] = 0 (1), 4 (2), 8 (3) и 14% от [М] (4); [Неонол] = 1%; 60 °С



8. Громов В. Ф., Буне Е. В., Телешов Э. Н. Особенности радикальной полимеризации водорастворимых мономеров // Успехи химии. 1994. Т. 63, № 6. С. 530–541.
9. Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 1977. 177 с.
10. Назарова И. В., Елисеева В. И. Определение константы сополимеризации метилакрилата с метакриловой кислотой в водной фазе и в органическом растворителе // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1967. Т. 12, № 4. С. 587–588.
11. Кабанов В. А., Курилова А. И., Топчиев Д. А. О влиянии pH на константу скорости при радикальной полимеризации метакриловой кислоты в водных растворах // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15, № 9. С. 712–717.
12. Елисеева В. И., Асламазова Т. Р. Эмульсионная полимеризация в отсутствие эмульгатора и латексы на её основе // Успехи химии. 1991. Т. 60, № 2. С. 398–429.
13. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М. : Наука, 1966. 300 с.
14. Кабанов В. А., Zubov В. П., Семчиков Ю. Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М. : Химия, 1987. 256 с.

УДК: 547.594 ( 579.61)

## АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ N-АДАМАНТИЛ-МЕТИЛЕНАМИНОЦИКЛОГЕКСЕНДИКАРБОКСИЛАТОВ

Е. А. Зинина<sup>1</sup>, Н. Ф. Шуршалова<sup>1</sup>, О. В. Нечаева<sup>2</sup>, А. П. Кривенько<sup>1</sup>, В. В. Сорокин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Саратовский государственный университет

E-mail: evgeniyaaz@rambler.ru

<sup>2</sup>Саратовский государственный медицинский университет

E-mail: francissella@rambler.ru



Выявлена антимикробная активность диэтил 4-адамантилметиленамино-6-гидрокси-6-метил-2-(3-нитрофенил)-циклогекс-3-ен-1,3-дикарбоксилата по отношению к стандартному тест-штамму *Staphylococcus aureus* 209 P.

**Ключевые слова:** енамины, адамантильный радикал, циклогексендикарбоксилаты, антимикробная активность.

### Anti-Microbial Activity

#### N-Adamantyl-Metilenaminocyclohexanedicarboxylates

E. A. Zinina, N. F. Shurshalova, O. V. Nechaeva, A. P. Kriven'ko, V. V. Sorokin

Identified the anti-microbial activity of diethyl 4-adamantyl-methylenamino-6-hydroxy-6-methyl-2-(3-nitrophenyl)-cyclohex-3-en-1, 3-dicarboxylates in relation to the standard test strain of *Staphylococcus aureus* 209 p.

**Key words:** enamines, adamantyl radical, cyclohexanedicarboxylates, antimicrobial activity.

Актуальной прикладной задачей химии и медицины является поиск новых антимикробных средств, отличных по структуре от известных фармацевтических препаратов и, следовательно, не имеющих пока толерантности со стороны

микроорганизмов. Ранее нами сообщалось об антифаговой и антимикробной активности N-арилциклогексениламинов, циклогексапиразолов и циклогексаизоксазолов [1-3] – продуктов превращения замещённых циклогексанонов под действием моно- и бинуклеофильных реагентов (ариламины, гидразин, гидроксилами). Наиболее выраженную активность проявляли циклогексенилариленамины, имеющие фурильный или м-нитрофенильный заместитель при циклогексановом кольце и фенильный или п-толильный заместители при атоме азоте. В настоящей работе приводятся результаты по изучению антимикробной активности диэтил 4-адамантилметиленамино-6-гидрокси-6-метил-2-арилциклогекс-3-ен-1,3-дикарбоксилатов (**1-3**), различающихся отсутствием или наличием в ароматическом кольце электронодонорного или электроноакцепторного заместителя. Енамины **1-3** получены нами ранее путём аминирования диэтил-2-арил-4-гидрокси-4-метил-6-оксоциклогексан-1,3-дикарбоксилатов под действием адамантилметиленамина с выходами 40–68% [4].

