

НЕКОТОРЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ И КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В МАКРОЭМУЛЬСИЯХ

И. АНДОР

Кафедра коллоидной химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед

А. Э. ШАМРАКОВА и А. И. ЮРЖЕНКО

Кафедра физико-химии полимеров и коллоидов, Одесский университет

(Поступило в редакцию 10 июня 1972 г.)

Показано, что скорость инициированной перекисью бензоила гранульной полимеризации метилметакрилата, в присутствии полиметакриловой кислоты разных концентраций и степеней нейтрализации, увеличивается с повышением удельной поверхности полимеризующейся эмульсии. Электронно-микроскопическое изучение побочно образующегося латексного полимера показало, что размеры частиц не зависят от концентрации полиметакриловой кислоты и определяются конформационными состояниями макромолекулярных клубков диспергатора. Степень развития латексного процесса, при прочих равных условиях, зависит от стабильности эмульсии. Изучение диэлектрических свойств полученных полимеров показывает оптимальное стабилизирующее действие полиметакриловой кислоты при ее частичной нейтрализации.

Получение полимеров в эмульсиях представляет собой один из видов полимеризации, протекающей по радикальному механизму. В наиболее простом виде кинетическая трактовка свободно-радикальной полимеризации может быть проведена с использованием реакционной схемы виниловой полимеризации [1]. Процесс в эмульсиях осуществляется через те же элементарные реакции, как и полимеризация в гомогенных системах. Однако, в условиях эмульсионной полимеризации, эти реакции имеют ряд особенностей, различных в зависимости от того, протекает ли процесс в эмульсиях стабилизированных мылами (латексная полимеризация), или осуществляется в макроэмульсиях, стабилизированных гидрофильными полимерами или неорганическими порошками (гранульная полимеризация) [2].

Кинетические и топохимические закономерности прохождения латексной полимеризации имеют обширную литературу [3—6]. Гранульная полимеризация рассматривается в основном как процесс, при котором происходит микроблочная гомогенная реакция полимеризации в массе мономера [7—9]. В работе [10] отмечается однако, что прохождение процесса в эмульсии как реакционной среде может привести к некоторым особенностям гранульной полимеризации, отличающих ее от гомогенной реакции в массе.

Развитие производства полимерных дисперсий специального назначения — электрографических красок, полупроводников, адсорбентов, ионообменников и т. п. — требует дальнейшую кинетическую и коллоидно-химическую

разработку гранульной полимеризации как метода, позволяющего получить дисперсии полимеров и сополимеров необходимого состава, высокой степени чистоты, правильной формы и с заданным распределением размера частиц. В связи с этим, в работе [11] было рассмотрено влияние дисперсности эмульсии стирола как фактора, влияющего на кинетику гранульной полимеризации. Представляет дальнейший интерес изучить некоторые кинетические и коллоидно-химические особенности протекания гранульной полимеризации одного из наиболее широко применяемых мономеров — метилметакрилата.

Задача данной работы заключается в изучении влияния концентрации полиметакриловой кислоты (ПМАК) и ее степени нейтрализации (α) на скорость гранульной полимеризации метилметакрилата (ММА), инициированной перекисью бензоила (ПБ), а также в изучении особенностей образования коллоидной дисперсии методом электронной микроскопии.

Методика исследования

Технический ММА отмывался от ингибитора, высушивался хлористым кальцием и подвергался четырехкратной перегонке в вакууме в атмосфере очищенного азота при 90—100 мм рт. ст. и температуре водяной бани 40—50 °С. Применяемый ММА имел следующие константы: $n_D^{20} = 1.4162$; $d_4^{20} = 0.945$; $T_k = 42^\circ$ при 95 мм рт. ст.

ПБ была синтезирована по описанной методике [12], анализ чистоты проводили иодометрически [13]. Чистота ПБ составляла 99.7%. Для определения глубины полимеризации применялись закрытые дилатометры с магнитным перемешиванием [14], расчет производили по формуле Догадкина [15]:

$$Q = \frac{\Delta V \cdot 100}{a(1/d_n - 1/d_m)} \%,$$

где Q — глубина полимеризации в процентах, ΔV — сокращение объема системы, a — вес мономера, d_n и d_m — удельные веса полимера и мономера соответственно при температуре полимеризации. Скорость полимеризации (V_n) рассчитывали из формулы:

$$V_n = 0.01 \frac{\Delta Q}{\Delta t} \cdot \frac{1000d_m}{M_m} \text{ моль/л} \cdot \text{сек},$$

где t — время в секундах, M_m — молекулярный вес мономера. Постоянная температура полимеризации 50 °С поддерживалась водяным термостатом с автоматической регулировкой температуры с точностью $\pm 0.1^\circ$. Соотношение фаз мономер: вода составляло 0,5, концентрация ПБ — 0.025 моль/л мономера, которые близки к обычно применяемым техническим условиям.

Определение размеров латексных частиц производили с помощью электронного микроскопа ЭМ-5, путем статического анализа сфотографированных при ускоряющем напряжении 50 кв и вакууме $3 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., угольных реплик частиц. Измерения тангенса угла диэлектрических потерь полимера ($\text{tg } \delta$) осуществляли с помощью приборов КВ-1 и ИПП-2М при частоте 10^6 герц.

Синтез ПМАК, приготовление ее растворов, определение дисперсности и удельной поверхности полимерных гранул было описано ранее [16, 17].

Экспериментальные данные и их обсуждение

В работе [11] было показано, что скорость гранульной полимеризации стирола в безэмульгаторной системе возрастает с увеличением скорости перемешивания системы, приводящей к повышению дисперсности полимеризующейся эмульсии. Добиться изменения дисперсности полимеризационной эмульсии возможно также применением различных концентраций диспергатора при постоянной скорости перемешивания. Частично нейтрализованная ПМАК ($\alpha=0.3$) в значительной мере увеличивает стабильность и дисперсность мономерно-полимерной эмульсии в гранульной полимеризации [17]. Представлял интерес, определить скорость полимеризации при разных концентрациях диспергатора. Полученные данные представлены на рис. 1.

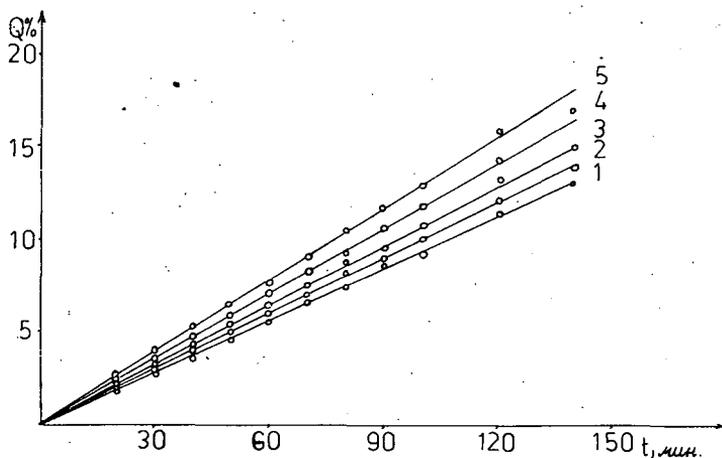


Рисунок 1. Зависимость глубины полимеризации (Q) от времени (t) при разных концентрациях ПМАК (г/100 мл): 1 — 0.12; 2 — 0.25; 3 — 0.5; 4 — 1.0; 5 — 2.0

Данные рис. 1 показывают, что полимеризация происходит без заметного индукционного периода и при малых глубинах превращения наблюдается прямолинейная зависимость глубины полимеризации от времени, которые характерны для полимеризации в гомогенных условиях. Однако, вполне отчетливо замечается увеличение скорости гранульной полимеризации с возрастающей концентрацией диспергатора.

Известная особенность гранульной полимеризации — образование полимера коллоидной степени дисперсности (латекса) по механизму, отличающемуся от гранульного, получает все более сильное развитие с повышением концентрации полимерных диспергаторов [18, 19]. Это обстоятельство не позволяет рассматривать полученные данные как прямое доказательство ускорения реакции полимеризации в каплях мономера с повышением их степени дисперсности. Можно допустить, что развитие латексного механизма полимеризации является причиной увеличения общей скорости реакции. Однако, данные пред-

ставленные в таблице I. показывают, что несмотря на симбатность величин скорости полимеризации и латексной доли полимера при увеличении содержания ПМАК в системе, мало вероятно столь значительное ускорение полимеризации за счет процесса, составляющего всего несколько процентов от общего количества образующегося полимера.

Таблица I

Скорость полимеризации (V_n) и относительное содержание латексного полимера (L) при разных концентрациях ПМАК

Конц. ПМАК, г/100 мл	0.12	0.25	0.5	1.0	1.5	2.0
$V_n \cdot 10^4$, моль/л·сек	1.46	1.54	1.65	1.80	1.89	1.97
L , %	2.0	2.5	3.0	5.0	8.5	13

Непосредственно установить дисперсность и удельную поверхность эмульсии мономера в процессе полимеризации не удается. Основываясь на данных работы [16], что дисперсионный анализ полимерных гранул позволяет судить с достаточной определенностью об относительных изменениях дисперсности полимеризующейся эмульсии в разных условиях проведения гранульных полимеризаций, нами были проведены полимеризации до образования твердых гранул. На рис. 2 представлены данные, показывающие зависимость скорости

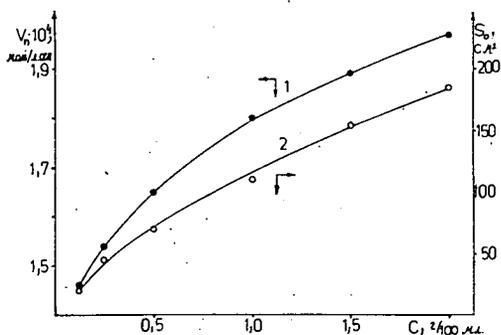


Рисунок 2. Скорость полимеризации (V_n) и удельная поверхность полимерных гранул (S_0) в зависимости от концентрации ПМАК: 1 — V_n ; 2 — S_0

полимеризации и удельной поверхности полимерных гранул от концентрации диспергатора.

Из рисунка 2. следует, что скорость гранульной полимеризации хорошо коррелирует с величиной удельной поверхности полимерных гранул, т. е. полимеризующейся эмульсии. Эти данные количественно характеризуют найденную ранее аналогичную зависимость скорости полимеризации от величины поверхности раздела фаз в гранульной полимеризации [11]. Роль диспергатора в этих процессах заключается только в облегчении образования и стабилизации мелких капель, обладающих значительно развитой удельной поверхностью.

В обычной эмульсионной (латексной) полимеризации концентрацию эмульгатора общепринято рассматривать как важный кинетический фактор процесса. Поэтому целесообразно изучить кинетику гранульной полимеризации в условиях, когда представляется возможность в значительной мере изменять дисперсность мономерно-полимерной эмульсии при постоянной концентрации диспергатора. Ранее в работе [20] была показана значительная зависимость дисперсности полимеризационной эмульсии от степени нейтрализации ПМАК.

Сложная зависимость стабилизирующего действия ПМАК от степени ее нейтрализации объясняется происходящими структурными изменениями в растворах. Это обстоятельство позволяет рассмотреть не только кинетическое влияние дисперсности полимеризующейся эмульсии, но и влияние конформационного состояния макромолекул диспергатора на развитие латексного процесса при гранульной полимеризации. Полученные экспериментальные данные представлены в сводной таблице II.

Таблица II

Скорость гранульной полимеризации ММА, удельная поверхность (S_0) и средние размеры полимерных гранул (\bar{d}_g) и латексных частиц (\bar{d}_L), относительное содержание латексного полимера (L) и тангенс угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$) полиметилметакрилата при разных степенях нейтрализации ПМАК (α). Конц. ПМАК — 1.0 г/100 мл

1.	α	0.1	0.2	0.3	0.6	1.0
2.	$V_n \cdot 10^4$, моль/л·сек	1.70	1.72	1.80	1.35	—
3.	S_0 , см ²	50	75	110	80	Агломер.
4.	\bar{d}_g , см	0.093	0.062	0.042	0.058	Агломер.
5.	L , %	3	6	5	12	—
6.	\bar{d}_L , ммк	100	130	180	350	230
7.	$\operatorname{tg} \delta$	0.021	0.019	0.018	0.025	—

Данные таблицы II, прежде всего, снова показывают хорошую корреляцию между скоростью полимеризации и удельной поверхностью образовавшихся полимерных гранул с одной стороны, и отсутствие этой корреляции с величиной относительного содержания латексного полимера — с другой. Таким образом, зависимость скорости гранульной полимеризации от степени дисперсности полимеризационной эмульсии очевидна. Относительно высокая скорость полимеризации при $\alpha=0.1$ объясняется тем, что ПМАК низких степеней нейтрализации обладает большей поверхностной активностью, но меньшим стабилизирующим действием [17], следовательно, при малых глубинах превращения, когда измерялась скорость полимеризации, эмульсия имела большую дисперсность. Измеренная же величина удельной поверхности полимерных гранул представляет результат стабилизирующего действия ПМАК в критической фазе гранульной полимеризации.

В литературе до сих пор нет единого мнения относительно механизма и причин развития полимеризации с образованием продукта коллоидной степени дисперсности при гранульной полимеризации. Для выяснения некоторых коллоидно-химических особенностей этого процесса, нами было проведено электронно-микроскопическое изучение водных фаз систем после завершения гранульной полимеризации.

Анализ полученных электронно-микроскопических снимков показывает, что латексные частицы, образующиеся в присутствии ПМАК при гранульной полимеризации, имеют размеры в пределах 100—300 ммк. В изученной области концентраций ПМАК нельзя было обнаружить зависимость размеров частиц от концентрации диспергатора. При разных степенях нейтрализации ПМАК,

проявляется явно выраженная зависимость между размерами макромолекулярных клубков и размерами образовавшихся латексных частиц (d_L , см. табл. II). Конформационные состояния макромолекул ПМАК резко меняются при разных степенях нейтрализации [21] и, в соответствии с этим, меняется их стабилизирующее действие [17]. Из данных таблицы II следует, что наиболее развернутым конформациям ($\alpha=0,6$) соответствуют наибольшие размеры латексных частиц и, наоборот, при компактных структурах ($\alpha=0,1$) размеры частиц соответственно наименьшие. Это свидетельствует о том, что латексный полимер образуется внутри макромолекулярных клубков диспергатора. Ни скорость полимеризации, ни степень развития латексного процесса не находятся в прямой зависимости от размеров образовавшихся латексных частиц.

О стабилизации полимеризационной эмульсии можно судить по диэлектрическим показателям полученного полимера вследствие того, что динамическое равновесие дробления и слипания полимеризующихся капель в системе, находящейся под постоянным диспергирующим механическим воздействием, переходит в статическое состояние тем быстрее, чем лучше стабилизирована эмульсия. Чем позже устанавливается статическое состояние полимеризационной эмульсии, тем более вероятно загрязнение полимера диспергатором. Проведенные определения тангенса углов диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$, см. табл. II) показали лучшую стабилизацию при частичной нейтрализации ПМАК ($\alpha=0,3$) и слабую, но еще удовлетворительную — при $\alpha=0,6$. Эти данные хорошо соответствуют результатам более подробного изучения стабилизирующего действия ПМАК в работе [20].

Наиболее сильное развитие процесса образования латекса в условиях слабой стабилизации системы позволяет предположить, что здесь значительную роль играет степень поступления мономера в водную фазу, которая, как известно [22], наиболее эффективно происходит в условиях деформации и дробления капель, т. е. в менее стабильных системах. Очевидно, при прочих равных условиях, степень развития латексного процесса зависит от совместного влияния стабильности эмульсии и конформационного состояния макромолекул диспергатора.

Естественно, найденные изменения скорости полимеризации с повышением дисперсности полимеризационной эмульсии незначительны по сравнению с эффектами наблюдающимися при использовании мицеллообразующих эмульгаторов. Все же необходимо отметить, что увеличение скорости полимеризации на 26%-ов достигалось за счет уменьшения средних размеров капель от 0.23 см до 0.025 см, т. е. еще при весьма низких степенях дисперсности. В условиях, когда дисперсность полимеризующейся эмульсии будет значительно выше и, соответственно, резко увеличится поверхность раздела фаз, следует ожидать еще более резко выраженный эффект увеличения скорости полимеризации. Таким образом, повидимому, кинетика гранульной полимеризации может рассматриваться как микроблочная гомогенная реакция только при достаточно больших размерах капель мономерной эмульсии.

* * *

Авторы выражают искреннюю благодарность Е. Н. Ереминой за помощь, оказанную при определениях диэлектрических свойств полимеров.

Литература

- [1] Бемфорд К., У. Барб, А. Дженкинс, П. Оньон: „Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений”. Инлит, Москва, 1961.
- [2] Хомиковский П. М.: Успехи химии **27**, 1025 (1958).
- [3] Юрженко А. И.: Журн. общ. химии **16**, 1171 (1946).
- [4] Хомиковский П. М., С. С. Медведев: „Тр. 3-й конф. коллоидн. химии” АН СССР, Москва, 1956, стр. 440.
- [5] Smith W. V., R. H. Ewart: J. Chem. Phys., **16**, 592 (1948).
- [6] Haward, R. N.: J. Polymer Sci. **4**, 273 (1949).
- [7] Hohenstein, W. P., H. Mark: High Molecular Weight Organic Compounds, Intersci. Publ. N. Y. 1949, Vol. 6.
- [8] Юрженко А. И., С. С. Иванчев, О. С. Заречнюк: Сб. ин-та физико-орг. химии АН БССР № 8, 70 (1960).
- [9] Trommsdorf, E., H. Köhle, P. Lagally: Makromol. Chem. **1**, 169 (1948).
- [10] Хомиковский П. М.: Успехи химии **28**, 547 (1959).
- [11] Иванчев С. С., И. А. Андор, Н. И. Соломко: Докл. АН СССР **199**, 1343 (1971).
- [12] Silbert, C. S., D. Swern: J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2364 (1959).
- [13] Kokatnur, V. R., M. Jelling: J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1452 (1941).
- [14] Пучин В. А., Т. И. Юрженко: Зав. лаб. **21**, 205 (1955).
- [15] Баландина К., К. Березан, А. Добромыслова, Б. Догадкин: Изв. АН СССР, сер. химии **423** (1936).
- [16] Юрженко А. И., И. А. Андор, Н. Н. Заяц: Коллоидн. ж. **30**, 455 (1968).
- [17] Юрженко А. И., И. А. Андор: Коллоидн. ж. **32**, 130 (1970).
- [18] Trommsdorf, E.: Makromol. Chem. **13**, 76 (1954).
- [19] Hopff, H., E. Lutz: Kunststoffe Plastics **5**, 341 (1958).
- [20] Юрженко А. И., И. А. Андор: Докл. АН СССР **181**, 658 (1968).
- [21] Mandel, M., J. C. Stadhouders: J. Phys. Chem. **71**, 603 (1967).
- [22] Гончаренко Г. К., А. П. Готлишская: Журн. прикл. химии **40**, 594 (1967).

KINETIC AND COLLOID CHEMICAL BEHAVIOUR
OF THE MACROEMULSION POLYMERIZATION OF METHYLMETACRYLATE

J. Andor, A. E. Shamrakova and A. I. Jurzhenko

It is proved that the rate of suspension polymerization of methylmetacrylate, initiated by benzoyl peroxide — in the presence of polymetacrylic acid of different concentration and neutralization grade — proportionally increases with the growth of the specific surface of the polymerizing emulsion. Observation with the electron microscope of the latex particles forming as a by-product shows that the dimensions of the particles are independent of the concentration of polymetacrylic acid, their sizes being determined by the conformation state of the macromolecules of the dispersing agent. If the conditions are similar, the extent of the formation of the latex is essentially influenced by the stability of the emulsion. The dielectric properties of the polymers formed show that the optimum stabilization effect of the polymetacrylic acid on the polymerizing emulsion occurs at a partial degree of neutralization.