

ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНОГО СООТНОШЕНИЯ МОНОМЕР/ВОДНАЯ ФАЗА НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ СУСПЕНЗИЙ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИСТИРОЛА

И.А. Грицкова, профессор, Н.И. Прокопов, заведующий кафедрой,

*С.М. Левачёв, доцент, Н.А. Лобанова, аспирант

кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

e-mail: nadezдалobanova@rambler.ru

Изучено влияние объемного соотношения мономер/водная фаза на диаметр частиц, скорость, молекулярную массу, распределение частиц по размерам и устойчивость полимерных суспензий, полученных в присутствии полистирола.

The effect of monomer/water phase volume ratio on the diameter of particles, speed, molecular weight, particle size distribution and stability of the polymeric suspensions prepared in the presence of polystyrene was studied.

Ключевые слова: метилметакрилат, полистирол, соотношение фаз, нерастворимые в воде ПАВ, распределение частиц по размерам.

Key words: methyl methacrylate, polystyrene, ratio of phases, water-insoluble surfactants, particle size distribution.

Введение

Полимерные суспензии с узким распределением частиц по размерам получают разными способами: дробным введением мономера или совместно мономера, ПАВ и инициатора по ходу полимеризации, затравочной полимеризацией, полимеризацией мономеров в отсутствие ПАВ, в присутствии нерастворимых в воде ПАВ, и несовместимых с образующимся в ходе полимеризации. Из перечисленных способов синтез полимерных микросфер с узким распределением частиц по размерам наиболее перспективным является последний, позволяющий получить полимерные суспензии с диаметрами полимерных микросфер в требуемом диапазоне значений.

Цель работы состояла в демонстрации возможности использования полимеров, имеющих низкую поверхностную активность, для формирования межфазных слоев на поверхности полимерно-мономерных частиц, обеспечивающих устойчивость полимерных суспензий на всех стадиях гетерофазной полимеризации.

При гетерофазной полимеризации мономеров в присутствии нерастворимых в воде ПАВ, несовместимых с образующимся полимером, иницированной персульфатом калия, образование полимерно-мономерных частиц происходит из капель мономера при попадании в них радикалов из водной или углеводородной фазы эмульсии. Капли мономера образуются в результате диспергирования мономера при

перемешивании системы и иницировании полимеризации [1].

Отличительной особенностью полимерно-мономерных частиц, образованных с использованием нерастворимых в воде ПАВ, является их устойчивость, начиная с малых конверсий мономера до полного превращения мономера в полимер и, как следствие, их узкое распределение по размерам.

На рис. 1 в качестве примера представлены микрофотографии и распределение частиц по размерам полиметилметакрилатных суспензий, полученных в присутствии нерастворимых в воде ПАВ: α -(карбокситил)- ω -(триметилсилокси)-полидиметилсилоксана (ПДС), моноалкилфталата (МАФ), ди-*n*-толил-*o*-карбалкокисифенилкарбинола (ДТК).

Высокую устойчивость полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) и узкое распределение частиц по размерам объясняли принудительным вытеснением образующимся полимером ПАВ в межфазный адсорбционный слой, сгущением молекул на границе раздела фаз и формированием двух факторов стабилизации: электростатического (за счет ориентации на границе раздела фаз ионогенных концевых групп полимерных молекул, фрагментов молекул инициатора) и структурно-механического (за счет участия в образовании адсорбционного слоя полимера высокой молекулярной массы и стабилизатора, вытесняемого образующимся полимером в межфазный слой из-за их несовместимости).

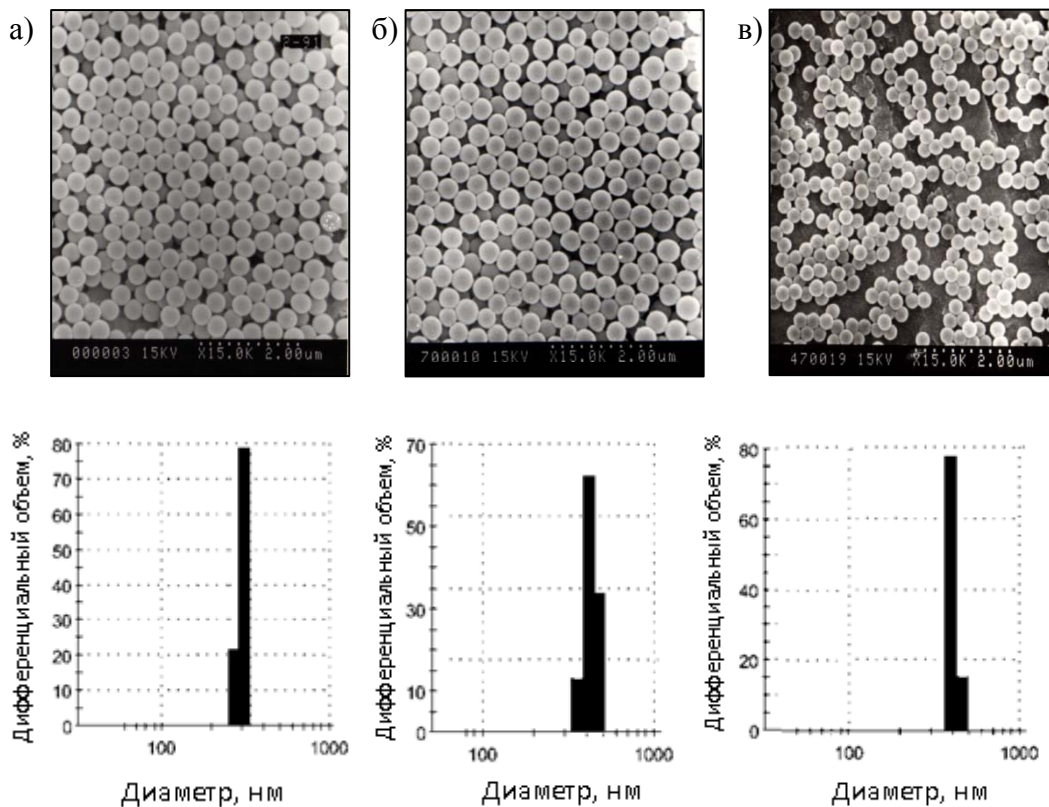


Рис. 1. Микрофотографии и распределение частиц по размерам (РЧР) образцов полимерных микросфер, полученных при полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии:

- а) α -(карбоксиил)- ω -(триметилсилокси)полидиметилсилоксана (ПДС); б) моноалкилфталата (МАФ); в) ди-*n*-толил-*o*-карбалкоксибензилкарбинола (ДТК).

Этот новый научный подход к формированию межфазного слоя на поверхности полимерно-мономерных частиц требует дальнейшего развития для выяснения возможности прогнозирования состава и свойств межфазного слоя полимерная частица/дисперсионная среда, обеспечивающих стабильность частиц в процессе их синтеза.

Так как формирование межфазного адсорбционного слоя в этом случае основано на фазовой несовместимости полимера и ПАВ, то это предполагает возможность использования вместо ПАВ углеводородных полимеров, несовместимых с образующимся в процессе полимеризации в тех же массовых концентрациях в расчете на мономер.

Полимеризацию метилметакрилата в присутствии полистирола проводили при концентрации полимера 3% мас. в расчете на метилметакрилат, концентрации персульфата калия 1% мас. в расчете на мономер и температуре 70°C. Выбор объемного соотношения мономер/вода, равного 1:9 (концентрация полимера – 10%) соответственно определялся использованием в биотехнологии полимерной суспензии с таким содержанием сухого вещества. Для исследований использовали полистирол (ПСт) с ММ 380 000, молекулярно-массовое распределение узкое.

Данные по влиянию концентрации мономера на диаметр частиц, скорость, молекулярную массу, распределение частиц по размерам и устойчивость полимерных суспензий, полученных в присутствии полистирола, приведены на рис. 2 и в табл. 1. Объемное соотношение мономер/водная фаза составляло 1:9 и 1:7, соответственно.

Кривые конверсия-время при соотношении мономер/вода 1:9 (рис. 2) имеют типичный для гетерофазной полимеризации метилметакрилата вид. Они состоят из трех участков: на первом – скорость линейно возрастает во времени (до 20%-ной конверсии), на втором наблюдается резкое возрастание скорости за счет гелевого эффекта (до 70–80%-ной конверсии), а на третьем участке кривой она уменьшается из-за снижения концентрации мономера. Видно, что скорость полимеризации в присутствии полистирола выше наблюдаемой при безэмульгаторной полимеризации метилметакрилата.

Реакционная система устойчива только при объемном соотношении мономер/водная фаза, равном 1:9 соответственно. Это объясняется образованием прочного межфазного адсорбционного слоя. Средний диаметр полимерных микросфер составляет 0.33 мкм. Данные по распределению частиц по размерам приведены в табл. 1. При объемном соотношении мономер/водная фаза равном 1:7 полимеризация про-

текает с меньшей скоростью и полная конверсия мономера не достигается в течение 4 ч. Реакционная система неустойчива и образуется коагулом.

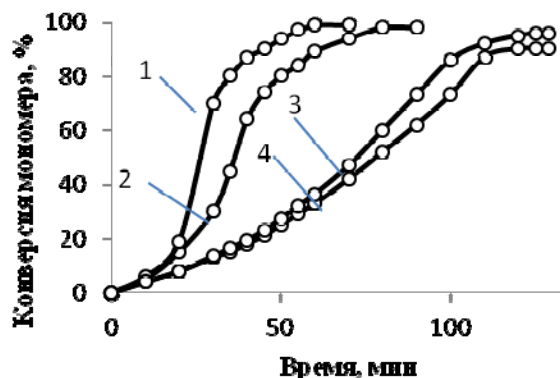


Рис. 2. Кривые конверсия-время, полученные при полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии полистирола (ПСт) и в его отсутствие, температура 70°C, концентрация полистирола 3% мас. в расчете на мономер, концентрация персульфата калия (ПК) 1% мас. в расчете на мономер: 1) соотношение мономер/вода 1:9 с ПСт $MM_{ПСт} = 380$ тыс; 2) соотношение мономер/вода 1:9 без ПСт; 3) соотношение мономер/вода 1:7 с ПСт $MM_{ПСт} = 380$ тыс; 4) соотношение мономер/вода 1:7 без ПСт.

Сравнительный анализ свойств полимерных суспензий, полученных в присутствии нерастворимых в воде ПАВ и полимеров, нерастворимых в воде и несовместимых с образующимся полимером, при низком содержании мономера (объемное соотношение мономер/вода, равное 1:9, соответственно) показал, что они близки. И в том и в другом случае получены устойчивые полимерные суспензии с узким распределением частиц по размерам.

Однако ситуация существенно изменялась при увеличении концентрации мономера в системе. Так, при переходе к объемному соотношению мономер/водная фаза, равному 1:7, соответственно, реакция система, полученная в присутствии полимера, в процессе полимеризации была неустойчивой, и образовывалось более 25% коагулома. В противоположность этому, полимеризация мономеров в присутствии нерастворимых в воде ПАВ, особенно кремнийорганических, протекала в устойчивой реакционной системе даже при объемном соотношении мономер/водная фаза, равном 1:2, соответственно [2].

Можно думать, что наблюдаемые отличия в поведении реакционных систем объясняются формированием на поверхности полимерно-мономерных частиц межфазных слоев, характеризующихся различными физико-химическими и реологическими свойствами.

Таблица 1. Влияние соотношения фаз на характеристики процесса полимеризации и свойства полиметилметакрилатных суспензий

| Соотн. фаз | Наличие полистирола, % масс. | Конверсия, % | Скорость полимеризации, W, %/мин | Содержание коагулома, % | Молекулярная масса, $M_w \cdot 10^{-5}$ | Полидисперсность, D_w/D_n | Диаметр частиц D_n , мкм |
|------------|------------------------------|--------------|----------------------------------|-------------------------|---|-----------------------------|----------------------------|
| 1:9 | 3 | 99.8 | 8.0 | 0 | 5.4 | 1.016 | 0.33 |
| 1:9 | Нет | 99.5 | 6.2 | 0 | 2.4 | 1.094 | 0.33 |
| 1:7 | 3 | 96.0 | 2.6 | 28 | 9.2 | 1.300 | 0.60 |
| 1:7 | Нет | 90.0 | 1.7 | 32 | 10.0 | 1.450 | 0.46 |

Межфазный адсорбционный слой на поверхности полимерно-мономерных частиц формируется из макромолекул полистирола и полиметилметакрилата, содержащего концевые функциональные SO_4^- -группы, фрагментов молекул инициатора, входящие в полиметилметакрилатные цепи. Таким образом, в межфазном слое формируется электростатический фактор устойчивости и структурно-механический по механизму стерической стабилизации. Используемые углеводородные полимеры характеризуются невысокой поверхностной активностью, высоким значением константы Гамакера и образуют тонкие пленки, свойства которых могут быть охарактеризованы как гель.

Увеличение числа частиц при повышении концентрации мономера приводит к потере

устойчивости реакционной системы, т.е. стерическая стабилизация полимерных частиц оказалась эффективной только в системах, в которых число частиц составляет 10^{10} . При увеличении числа частиц становится заметным процесс их коагуляции за счет увеличения вероятности их взаимного столкновения. В присутствии полимера (в отличие от поверхностно-активного вещества) невозможно достичь низкого межфазного натяжения на границе раздела фаз. В этих условиях капиллярное давление в частицах велико, что приводит к миграции мономера из объема полимерно-мономерных частиц в зону коагуляционного контакта. Таким образом, исчезает вероятность разделения частиц в градиенте сдвиговых напряжений, возникающих при перемешивании реакционной смеси.

Нивелировать это процесс возможно добавлением поверхностно-активного вещества, например, кремнийорганического, который характеризуется высокой поверхностной активностью и уменьшает капиллярное давление.

Таким образом, в присутствии полимеров при гетерофазной полимеризации метилметакрилата на поверхности полимерно-мономерных частиц формируются межфазные слои, обеспечивающие устойчивость реакционной системы независимо от строения ядра полимерной частицы только при количестве полимерных частиц до 10^{10} /мл суспензии. Механизм образования таких межфазных слоев основан на фазовой несовместимости полимеров.

При полимеризации мономеров в присутствии нерастворимых в воде ПАВ, например, кремнийорганических ПАВ, устойчивость реакционных систем много выше. В этом случае кремнийорганическое ПАВ характеризуется высокой поверхностной активностью, обеспечивает низкое значение константы Гамакера и образует в межфазном слое жидкокристаллическую структуру с высоким значением модуля упругости.

Это означает, что в межфазных слоях формируется термодинамическая стабилизация (низкие значения констант Гамакера) и кинетическая стабильность (за счет формирования жидкокристаллической пленки).

Полученные результаты подтвердили предположение о том, что узкое распределение частиц по размерам, РЧР, можно получить, используя вместо ПАВ высокомолекулярный полимер, принудительно вытесняемый на границу раздела фаз вследствие несовместимости с образующимся при полимеризации, но только при определенном содержании мономера в системе.

Исходные эмульсии мономеров, полученные в присутствии нерастворимых в воде ПАВ и полимеров, различаются только тем, что в первом случае вязкость мономерной фазы много ниже, чем во втором. Диспергирование мономера зависит от межфазного натяжения, температуры, эффективности инициирования и скорости перемешивания. Анализ дисперсности эмульсий мономеров показал, что и в том и в другом случаях образуется высокодисперсная система, размеры микрокапель мономера близки.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. – М.: Бином, 2007. С. 90–91.
2. Хачатурян И.В. Синтез полимерных суспензий в присутствии кремнийорганических ПАВ: дис. ... канд. хим. наук. – М.: МИТХТ, 2000. 144 с.