

678.744

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ЭМУЛЬСИОННОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

I. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Т. Кришан, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев

В работах Медведева с сотрудниками [1—3], посвященных исследованию эмульсионной полимеризации стирола и изопрена, было показано, что согласие с найденными экспериментальными результатами может быть достигнуто в случае, если рассматривать эмульгатор как объем, в котором возникает и развивается процесс полимеризации в целом.

Для дальнейшего изучения закономерностей эмульсионной полимеризации и их рассмотрения было предпринято исследование полимеризации метилметакрилата в присутствии двух эмульгаторов и двух инициаторов в широком интервале их концентраций.

Экспериментальная часть

М етилметакрилат тщательно освобождали от ингибитора и сохраняли при $-5 - 10^\circ$ под азотом.

Э м у л ь г а т о р МК (натриевые соли сульфокислот парафиновых углеводородов среднего состава $C_{15}H_{31}SO_3Na$) очищали от следов хлористого натрия и сернокислого натрия высаживанием их из водных растворов эмульгатора МК метиловым спиртом.

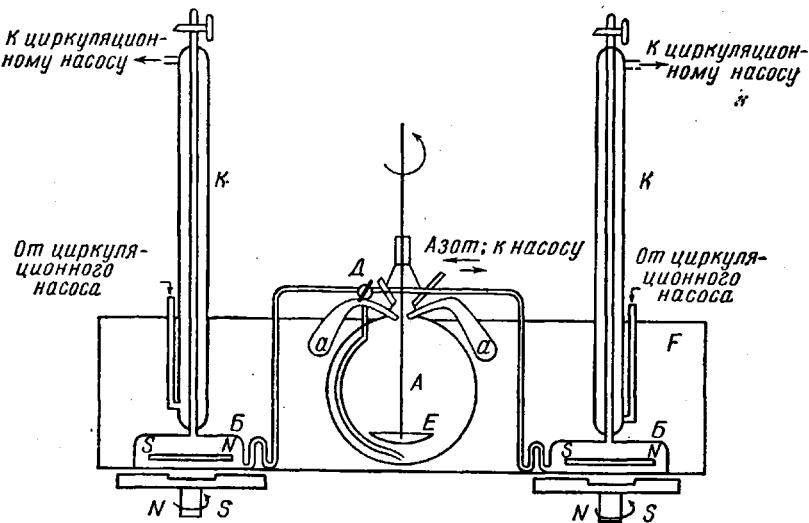


Рис. 1 Установка для приготовления эмульсии и полимеризации метилметакрилата

Объяснение см. в тексте

Лаурат натрия был получен взаимодействием спиртового раствора щелочи с химически чистой лауриновой кислотой.

Перекись бензоила содержала 99,7—99,8% активной перекиси.

Надсернокислый калий содержал 99,5—99,7% активной перекиси.

Изучение кинетики полимеризации проводили дилатометрическим методом при помощи установки, представленной на рис. 1 (по типу Бартоломе [4]). В колбе *A*, снабженной мешалкой *E*, двумя грушевидными ампулами *a* и тройным краном *D*, приготавливали эмульсию метилметакрилата, которую после терmostатирования дозировали в дилатометры *B*, снабженные мешалками, обеспечивающими интенсивное перемешивание содержимого дилатометров. Инициаторы вводили в систему или в виде раствора в мономере, или в виде водного раствора при помощи специального шприца через капилляр *K*, или при помощи грушевидных ампул *a*.

Как приготовление эмульсии, так и дозировку ее в дилатометры проводили в условиях, обеспечивающих исключение кислорода из системы.

Для определения числа и размеров полимерных частиц применяли метод мыльного титрования. В основе этого метода лежит определение количества мыла, необходимого для образования на поверхности полимерных частиц насыщенного мономолекулярного слоя эмульгатора, а в растворе — достижения критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Если известны общее количество молей адсорбированного мыла и поверхность молекул мыла, то можно вычислить диаметр полимерных частиц по уравнению, предложеному Уилсоном и Мароном [5, 6]. В данной работе мыльное титрование проводили при помощи измерения электропроводности разбавленного латекса при титровании его 0,2 н. раствором эмульгатора МК.

Результаты опытов по изучению кинетики полимеризации метилметакрилата в эмульсиях

Кинетические исследования проводили с целью изучения зависимости скорости полимеризации от концентрации эмульгатора и инициатора. (В дальнейшем все концентрации будут даны в г/100 мл водной фазы, а скорость — в г/100 мл водной фазы в час.) Кроме того, изучалась зависимость полимеризации метилметакрилата от температуры и соотношения водной и органической фаз. При работе была достигнута хорошая воспроизводимость результатов.

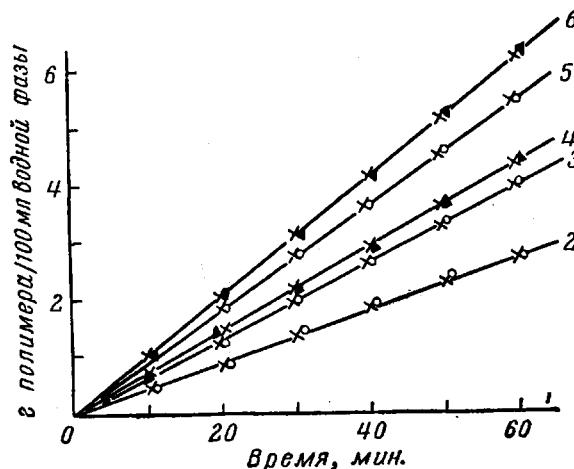


Рис. 2. Полимеризация метилметакрилата. Эмульгатор — лаурат натрия, 1 г/100 мл водной фазы, температура 50°, инициатор — перекись бензоила (г/100 мл водной фазы).

1 — 0,00, 2 — 0,05, 3 — 0,1, 4 — 0,15, 5 — 0,25, 6 — 0,36 перекись бензоила. Кружки и крестики — два параллельных определения

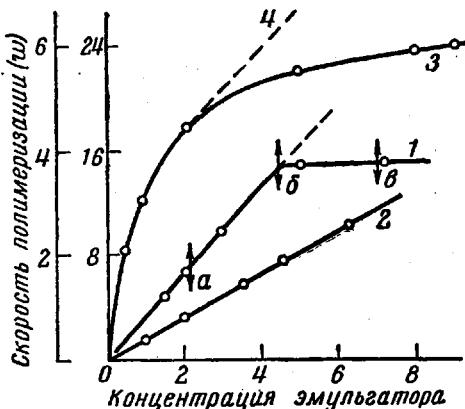
На рис. 2 приведены первичные данные опытов полимеризации и беметакрилата, проведенных при различных концентрациях перекисью димола. Можно видеть, что реакция протекает с постоянной скоростью но большей глубины полимеризации.

На рис. 3, *a* представлена зависимость скорости полимеризации метилметакрилата от концентрации эмульгатора при применении эмульгаторов МК и лаурата натрия. Опыты были поставлены как с маслорастворимым, так и водорастворимым инициаторами. Как видно из рис. 3, *a*,

зависимость скорости полимеризации от концентрации эмульгатора представлена тремя типами кривых. Скорость полимеризации (кривая 1) пропорциональна концентрации эмульгатора МК до значений $c_{\text{эм}} \leq 4$.

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации метилметакрилата от концентрации эмульгатора при 50°; соотношение фаз водная: органическая = 2 : 1

1 — эмульгатор МК ($\text{г}/100 \text{ мл}$ водной фазы); инициатор — перекись бензоила, $0,0125 \text{ г}/100 \text{ мл}$ водной фазы (левая ордината); 2 — эмульгатор — лаурат натрия ($\text{г}/100 \text{ мл}$ водной фазы); инициатор — перекись бензоила, $0,0125 \text{ г}/100 \text{ мл}$ водной фазы; 3 — эмульгатор МК ($\text{г}/100 \text{ мл}$ водной фазы); инициатор — надсернокислый калий, $0,0125 \text{ г}/100 \text{ мл}$ водной фазы; 4 — кривая, вычисленная по уравнению $w = k \cdot c^{0,5}$, где w — скорость, c — концентрация эмульгатора, для кривых 2, 3 и 4 — правая ордината; скорость выражена в $\text{г полимера}/100 \text{ мл}$ водной фазы



При $c_{\text{эм}} > 4$ имеет место резкий перелом кривой и скорость больше не зависит от концентрации эмульгатора. Этот перелом, как будет показано далее, объясняется образованием полимолекулярных слоев мыла на поверхности частиц полимера. Если эмульгатором был лаурат натрия, а инициатором являлась также перекись бензоила (кривая 2), то скорость полимеризации пропорциональна концентрации инициатора в первой степени.

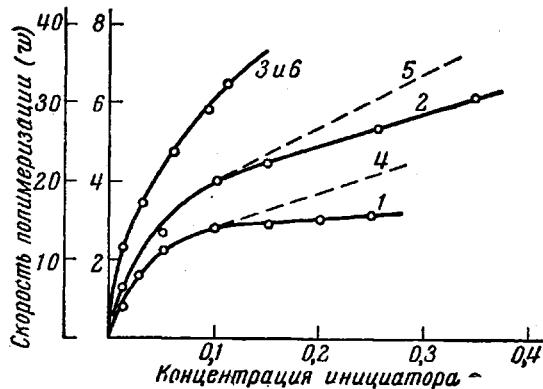


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации метилметакрилата от концентрации инициатора при 50°; соотношение фаз водная: органическая = 2 : 1

1 — эмульгатор МК, $1 \text{ г}/100 \text{ мл}$ водной фазы, инициатор — перекись бензоила ($1 \text{ г}/100 \text{ мл}$ водной фазы); 2 — эмульгатор — лаурат натрия, $1 \text{ г}/100 \text{ мл}$ водной фазы; 3 — эмульгатор МК, $1 \text{ г}/100 \text{ мл}$ водной фазы, инициатор — надсернокислый калий ($1 \text{ г}/100 \text{ мл}$ водной фазы) (см. левую ординату). Кривые 4, 5 и 6 вычислены по уравнению $w = k \cdot c^{0,5}$. Скорость в $\text{г полимера}/100 \text{ мл}$ водной фазы в час. Правая ордината для кривых 1, 2, 4, 5

В случае применения надсернокислого калия и эмульгатора МК (кривая 3) при небольших концентрациях эмульгатора выполняется закон $w = c_{\text{эм}}^{0,5}$, где w — скорость, $c_{\text{эм}}$ — концентрация эмульгатора.

С увеличением концентрации эмульгатора наблюдается отклонение от этой зависимости и скорость постепенно становится постоянной. На рис. 4 приведены данные о зависимости скорости полимеризации метилметакрилата от концентрации инициатора. Здесь можно видеть, что при небольших концентрациях инициатора во всех случаях скорость полимеризации пропорциональна концентрации инициатора в степени 0,5, что обычно наблюдается при радикальной полимеризации. С увеличением концентрации инициатора скорость полимеризации уменьшается и в пределе становится постоянной. Это объясняется наличием двух видов обрыва: 1) обычная комбинация полимерных радикалов, 2) комбинация полимерного радикала с первичным радикалом инициатора. При преобладании реакции обрыва второго типа скорость полимеризации не зависит от концентрации инициатора.

На рис. 5 приведена зависимость скорости полимеризации метилметакрилата от концентрации эмульгатора МК при разных концентрациях инициатора. По результатам опытов полимеризации метилметакрилата, проведенных при 40, 45, 50 и 55°, была вычислена энергия активации, оказавшаяся равной 16 ккал/моль.

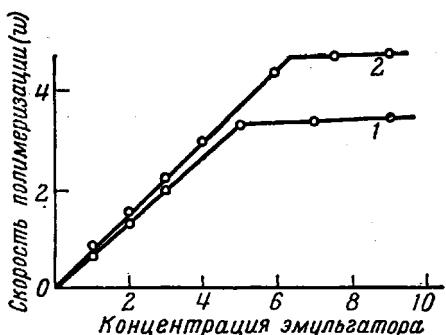


Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации метилметакрилата от концентрации эмульгатора МК в г/100 мл водной фазы при разных концентрациях перекиси бензоила при 50°; соотношение фаз водная : органическая = 2 : 1
1 — 0,0125, 2 — 0,025 в г/100 мл водной фазы.

Рассмотрение кинетических закономерностей, наблюдаемых при полимеризации метилметакрилата, позволяет сделать следующие обобщения. В зависимости от природы эмульгатора и инициатора имеет место различный механизм протекания реакции. Так, при полимеризации метилметакрилата под действием надсернокислого калия в присутствии эмульгатора МК реализуется зависимость, выражаяющаяся уравнением

$$w = k c_{\text{эм}}^{0.5} c_{\text{ин}}^{0.5}. \quad (1)$$

Это соответствует случаю, когда водорастворимый инициатор образует свободные радикалы в водной фазе и скорость захвата их адсорбционными слоями эмульгатора преобладает над скоростью рекомбинации [1—3]. Если же использовался маслорастворимый инициатор, то применимо уравнение

$$w = k c_{\text{эм}} c_{\text{ин}}. \quad (2)$$

В этом случае растворенный в мономере инициатор сначала адсорбируется слоями эмульгатора, где происходит его распад на свободные радикалы и встреча с молекулами мономера, т. е. инициирование.

Результаты опытов по определению размеров и числа полимерных частиц

Исследовали зависимость размеров и числа полимерных частиц от следующих факторов. 1. От изменения глубины полимеризации (опыты с латексами, полученными при глубине полимеризации 25, 40 и 70%).

2. От различной концентрации эмульгатора. Проводили мыльное титрование латексов, полученных как с «малыми» количествами эмульгатора (см. рис. 3, кривая 1, зона а—в), так и с «большими» его концентрациями (рис. 3, кривая 1, зона б—в).

3. От природы и концентрации инициатора. Для этой цели применялись латексы, полученные как с перекисью бензоила, так и в присутствии персульфата калия.

4. От соотношения органической и водной фаз. Поскольку скорость полимеризации не зависит от соотношения фаз (если ее отнести к единице объема водной фазы), данные о числе, размерах и особенно об общей поверхности частиц при разных соотношениях фаз важны для выяснения топохимии эмульсионной полимеризации. Опыты проводили с латексами, полученными при соотношении водной и органической фазы 2 : 1 и 4 : 1 (см. рис. 6). Титрование латексов проводили при 50°. Результаты мыльного титрования приведены в табл. 1 и 2 и на рис. 7 и 8.

Таблица 1

Изменение диаметра, числа и поверхности полимерных частиц в зависимости от условий полимеризации метилметакрилата
 (Температура 50°, инициатор — перекись бензоила, 0,0125 г/100 мл водной фазы)

Концентрация эмульгатора, г/100 мл водной фазы	Глубина полимеризации, г полимера/100 мл водной фазы	Диаметр частиц, Å	Удельная поверхность, м ² /г полимера	Общая поверхность, м ² /100 мл водной фазы	Число частиц в 100 мл водной фазы·10 ⁻⁴
Соотношение фаз водная : органическая = 2 : 1					
2	11,9	319	159	1940	6,06
	19,0	520	98,1	1910	2,26
	33,25	907	56	1900	0,736
4,5	11,9	143	354	4320	67,5
	19,0	232	219	4270	25,8
	33,25	402,5	126	4280	8,5
7	11,9	110	462	5620	148
	19,0	182	280	54,70	52,5
	33,25	260	195	6630	31,2
Соотношение фаз водная : органическая = 4 : 1					
2	5,9	144	351	2110	32,5
	9,44	245	208,8	2010	10,6
	16,52	430	118,5	2010	3,48
4,5	5,9	724	702	4240	259
	9,44	115	441	4240	128
	16,52	200	253,5	4300	33,8
7	5,9	52	978	5900	698,2
	9,44	84,8	600	5750	256
	16,52	144	363	6180	95

Таблица 2

Изменение диаметра, числа и поверхности полимерных частиц в зависимости от условий полимеризации метилметакрилата при 50°
 (Соотношение фаз водная : органическая = 4:1, инициатор — перекись бензоила, 0,025 г/100 мл водной фазы)

Концентрация эмульгатора, г/100 мл водной фазы	Глубина полимеризации, г полимера/100 мл водной фазы	Диаметр частиц, Å	Удельная поверхность, м ² /г полимера	Общая поверхность, м ² /100 мл водной фазы	Число частиц в 100 мл водной фазы·10 ⁻⁴
2	5,9	91,6	555	3350	127
	9,44	144	351	3370	52
	16,52	260	195	3320	15,65
4	5,9	708	708	4270	263
	9,44	116	435	4180	99,7
	16,52	204	249	4240	33,4
6,5	5,9	50	1014	6120	780
	9,44	80,6	630	6050	297
	16,52	141	361	5960	96,2
7,5	5,9	53	960	5780	660
	9,44	70,8	717	6860	438
	16,52	143	354	6020	94,2

Из табл. 1 и 2 и рис. 7 и 8 можно наблюдать следующие закономерности: 1) общая поверхность полимерных частиц при одном и том же количестве инициатора и эмульгатора остается постоянной на разных стадиях полимеризации; 2) изменение соотношения между водной и органической фазами также не влияет на размеры общей поверхности частиц; 3) с увеличением концентрации эмульгатора размеры полимерных частиц уменьшаются, а число возрастает.

Анализируя данные об изменении размеров и числа полимерных ча-

стиц, полученных на ранних стадиях полимеризации, можно сделать вывод, что с возрастанием глубины полимеризации при всех исследован-

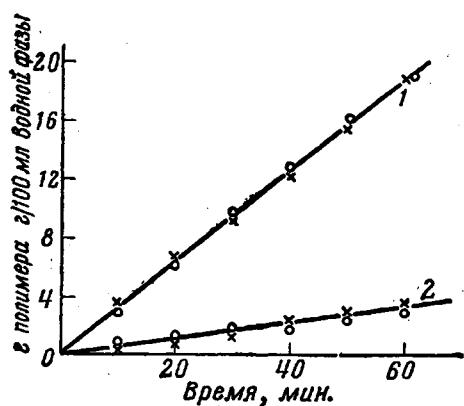


Рис. 6

Рис. 6. Полимеризация метилметакрилата при различных соотношениях фаз при 50°. Эмульгатор МК 2 г/100 мл водной фазы, инициатор — надсерникоистый калий 0,0125 г/100 мл водной фазы. Соотношение фаз водная: органическая: 1 — 4 : 1, 2 — 2 : 1

Рис. 7. Изменение диаметра (d) и числа (N) частиц полиметилметакрилата при 50° в зависимости от концентрации эмульгатора МК.

Соотношение фаз водная: органическая = 4 : 1, глубина полимеризации 9,44 г полимера/100 мл водной фазы, инициатор — перекись бензоила: а — 0,0125, б — 0,025; г/100 мл водной фазы 1 и 2 — N ; 3 и 4 — d . N — количество полимерных частиц $\cdot 10^{-17}/100$ мл водной фазы

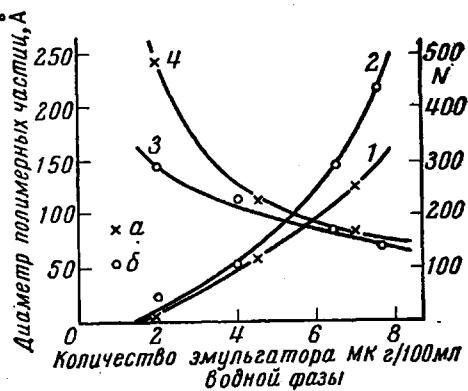


Рис. 7

ных условиях диаметр полимерных частиц растет, а число их уменьшается.

Подтверждение факта сохранения постоянства величины общей поверхности полимерных частиц в течение реакции имеет существенное значение для рассмотрения вопроса о механизме эмульсионной полимеризации.

Медведев с сотрудниками [1, 7], впервые отметившие этот факт, объяснили его как следствие взаимослипания (коалес-

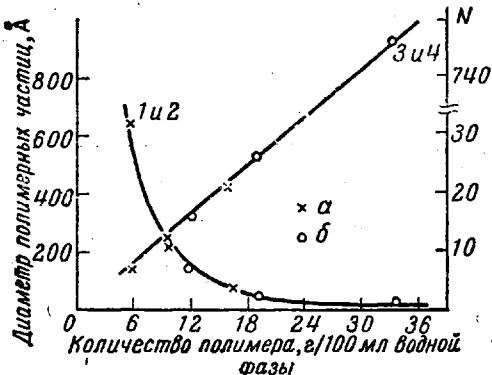


Рис. 8. Изменение диаметра (d) и числа (N) частиц полимера.

Инициатор — перекись бензоила, 0,0125 г/100 мл водной фазы; эмульгатор МК 2 г/100 мл водной фазы. Соотношение фаз: а — 4 : 1, б — 2 : 1; 1 и 2 — N ; 3 и 4 — d .

ценции) полимерных частиц, которая неизбежно должна привести к уменьшению числа полимерных частиц в ходе полимеризации.

Результаты титрования латексов, полученных с различными количествами эмульгатора, показали (см. рис. 3, кривая 1), что в области а—б, где соблюдается пропорциональная зависимость скорости от концентрации эмульгатора, поверхность полимерных частиц не насыщена мылом, в точке перехода б вся поверхность покрыта молекулами мыла, а в зоне б—в, где скорость постоянная, имеется избыток мыла. Однако этот избыток не является источником возникновения мицелл, что неизбежно привело бы к увеличению скорости полимеризации, а образует полимолекулярные слои на поверхности частиц полимера.

Сравнивая кинетические данные с данными определения размеров и числа полимерных частиц, можно сделать вывод, что полученные в данной работе результаты находятся в противоречии с теориями, основанными на допущении дискретности полимерных частиц и неизменяемости их числа в процессе полимеризации. Эти результаты хорошо согласуются с представлениями об эмульсионной полимеризации как квазигомогенном процессе, в котором местом реакции является эффективный объем эмульгатора.

Выводы

1. Исследована полимеризация метилметакрилата в эмульсиях, стабилизованных эмульгатором МК и лауратом натрия, в присутствии перекиси бензоила и надсернокислого калия.

2. Найдено, что для водорастворимого инициатора с эмульгатором МК скорость реакции описывается уравнением $w = kc_{\text{эм}}^{0.5} c_{\text{ин}}^{0.5}$. Для перекиси бензоила $w = kc_{\text{эм}}c_{\text{ин}}^{0.5}$. При больших концентрациях инициатора скорость не зависит от его концентрации из-за двух видов обрыва полимерных цепей. Наличие «пределов скорости» в областях больших концентраций мыла, по-видимому, связано с образованием полимолекулярных слоев эмульгатора на поверхности полимерных частиц.

3. Исследовано влияние концентрации эмульгатора, инициатора, соотношения фаз и глубины полимеризации на число, размер и общую поверхность полимерных частиц.

4. Сопоставление постоянства общей поверхности частиц и постоянной скорости полимеризации во времени показывает, что процесс полимеризации осуществляется в поверхностных слоях эмульгатора, адсорбированного на поверхности полимерных частиц.

Московский институт тонкой химической
технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
22 IX 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Медведев, Simposio internazionale di chimica macromolecolare, Milano — Torino, Ricerca, Sci., 1955, 25.
2. С. С. Медведев, Symposium on Macromolecular chemistry, Praha, 1957.
3. С. С. Медведев и др., Сб. Проблемы физической химии, вып. 1, стр. 5, 1958.
4. E. Bartholome, H. Gergens, R. Herbeck, H. Weitz, Z. Elektrochem., 60, 334, 1956.
5. E. Willson, D. Miller, E. Rowe, J. Phys. Colloid Chem., 53, 357, 1949.
6. S. Maron, M. Elder, I. Ulevitsh, J. Colloid. Sci., 9, 89, 104, 347, 1954.
7. Е. В. Заболотская, И. Г. Соболева, Н. В. Макледова, С. С. Медведев, Коллоидн. ж., 18, 420, 1956.

CORRELATIONS IN EMULSION POLYMERIZATION I. POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE

T. Krishan, M. F. Margaritova, S. S. Medvedev

Summary

A study has been made of the emulsion polymerization kinetics of methyl methacrylate in the presence of the emulsifiers MK (sodium paraffin sulfonates) and sodium laurate, as well as of 2 initiators (potassium persulfate and benzoyl peroxide). In the case of potassium persulfate the polymerization rate was found to be proportional to the square root of the emulsifier concentration. With benzoyl peroxide the rate is proportional to the first power of the emulsifier concentration. The dependence of the rate upon the emulsifier concentration is expressed by the equation: $w = kc_{\text{in}}^n$, where n varies from 0.5 to 0. The number, dimensions and surface area of the polymer particles have been determined by conductimetric titration. For the same concentration of emulsifier and initiator the over-all surface area of the polymer particles does not change with time. With increase in degree of polymerization the number of polymer particles decreases, whereas their diameters increase, i. e. coalescence takes place. The results are in complete accord with the mechanism of emulsion polymerization being developed by S. S. Medvedev and collaborators.