

УДК 541.64 : 542.952 : 661.185.1

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ  
ПОЛИМЕРНЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

*С. Н. Трубицына, М. Ф. Маргаритова, М. А. Аскarov*

Исследована полимеризация метилметакрилата до глубоких конверсий в присутствии полимерных ПАВ анионного и катионного типов. Показано, что кинетические и топохимические особенности процесса определяются спецификой формирования адсорбционных слоев полимерных мыл.

Для стабилизации водных эмульсий в последнее время используются полимерные ПАВ (ППАВ), имеющие высокие ценообразующие и эмульгирующие способности. В отличие от хорошо изученных эмульсионных процессов в среде низкомолекулярных ПАВ (НПАВ), особенности полимеризации непредельных соединений в присутствии ППАВ рассматриваются, по-существу, в очень ограниченном числе работ [1–3] и касаются специфики реакций на малых глубинах превращения мономеров (~30%). Принципиальные отличия систем, стабилизированных низкомолекулярными и полимерными мылами, наиболее полно, видимо, должны проявляться с глубиной процесса в связи с различиями физико-химических свойств ППАВ и НПАВ, проявляющимися в кинетике формирования адсорбционного слоя, конформационных переходах полимерных молекул и т. п.

Цель данной работы — исследование полимеризации метилметакрилата (ММА) до глубоких конверсий в присутствии инициирующей системы перекись бензоила (ПБ) — диметиланилин (DMA) и водных растворов ППАВ анионного (натриевая соль сульфополистирола (СПС) и катионного (аминированный пиридином полистирол (АПС)) типов, полученных химической модификацией ПС молекулярной массы  $1,45 \cdot 10^4$  по методикам [4, 5] соответственно. Исследованиями коллоидно-химических свойств АПС и СПС установлено, что их водные растворы, как и НПАВ, имеют мицеллярную структуру: образуют мицеллы (для СПС и АПС ККМ равна 0,01 и 0,015% соответственно), солюбилизируют нерастворимые в воде органические соединения (рис. 1).

В случае ионогенных низкомолекулярных эмульгаторов в полимеризационной системе возникают два типа дисперсных систем — полимерно-мономерные частицы, увеличивающиеся по ходу реакции, и капли мономера, роль которых сводится к поддержанию постоянной концентрации мономера в объеме латексных частиц в течение значительного периода конверсии. Эти особенности эмульсионных процессов обусловливают постоянство скорости и средних молекулярных масс образующихся полимеров до больших процентов полимеризации (60–70%) [6].

В отличие от низкомолекулярных мыл, АПС и СПС способствуют протеканию процесса, по-существу, в две стадии. На первом этапе полимеризации MMA образуется стойкая эмульсия, которая при некоторой глубине превращения (30–50%), зависящей от температуры процесса и содержа-

ния ППАВ в системе, разрушается. Реакция переходит во вторую стадию, для которой характерно резкое возрастание скорости (рис. 2) и выпадение полимерных частиц в виде гранул.

При подробном исследовании полимеризации ММА были установлены некоторые особенности процесса на первом и втором этапах. Начальной стадии реакции присущи постоянство скорости и молекулярных масс

**Зависимость молекулярной массы и размера латексных частиц  
ПММА от концентрации ППАВ и температуры  
([ПБ]=[ДМА]=0,037 моль/л, конверсия 20%)**

$D, \text{ \AA}$	$M \cdot 10^{-5}$	[СПС],	$T, ^\circ\text{C}$	$D, \text{ \AA}$	$M \cdot 10^{-5}$	[СПС],	$T, ^\circ\text{C}$
2900	0,65	0,1	20	2800	0,45	0,3	30
3100	0,75	0,3	20	3300	1,05	0,3	10
3500	0,85	0,8	20				

ПММА, а также рост среднего диаметра  $D$  латексных частиц с глубиной превращения (рис. 2, 3). С повышением концентрации АПС и СПС в системе и с уменьшением температуры процесса молекулярные массы и средний диаметр полимерных частиц ПММА увеличиваются (таблица), а гранулообразование происходит при более низких степенях конверсии (рис. 2). Во второй стадии процесса молекулярные массы полимеров растут с глубиной превращения; скорость полимеризации постоянна до 80% конверсии и в 6–8 раз превышает скорость первого этапа (рис. 2, 3).

Энергия активации, вычисленная по данным рис. 2, составляет 11,2 и 8,1 ккал/моль для первой и второй стадий соответственно. Температурная зависимость  $\lg w - 10^3/T$  в интервале 10–30° подчиняется уравнению Аррениуса.

Резко выраженное сочетание эмульгирующего и стабилизирующего действия АПС и СПС проявляется при проведении процесса в нейтральной среде, что, согласно результатам, представленным на рис. 4, соответствует состоянию макромолекул использованных ППАВ, близкому к изоэлектрическому. При pH, отвечающем изоэлектрической точке (3 и 6 для СПС и АПС соответственно), ППАВ также проявляют эмульгирующее и стабилизирующее действие, но переход от первой стадии ко второй сокращается (рис. 2, кривая 6). При полимеризации ММА в области pH, при котором отмечена наибольшая гибкость макромолекул ППАВ (pH 3 и 5 для АПС и СПС соответственно), стабилизирующий эффект не проявляется, и реакция идет с постоянной скоростью до конверсии 70–80% (рис. 2, кривая 7). Молекулярные массы ПММА при этом не меняются по ходу процесса. Согласно приведенным выше экспериментальным результатам, специфика полимеризации в среде АПС и СПС определяется кинетикой формирования адсорбционных слоев и конформационным состоянием макромолекул ППАВ.

Исследованиями физико-химических свойств и закономерностей поведения ППАВ в растворах и на границе раздела фаз установлено [7], что эмульсии их представляют твердообразные нетекучие системы, сохраняю-

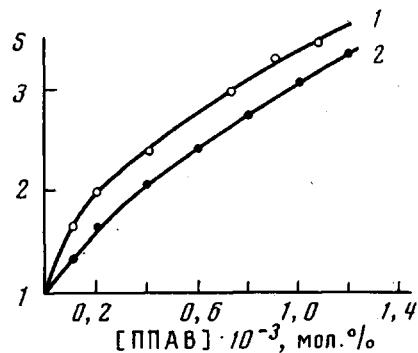


Рис. 1. Предельная солюбилизация  $S$  (в/100 мл раствора мыла) ММА водными растворами АПС (1) и СПС (2) при различных концентрациях при 20°, pH 7

ющие длительное время устойчивость к коалесценции. С другой стороны, сгущение массы ППАВ на границе раздела фаз проходит во времени, а прочность структурно-механического барьера повышается при снижении температуры, увеличении концентрации детергента и дисперсной фазы, свертывании макромолекул ППАВ в плотный клубок и т. д. На основании этих данных становятся объяснимыми особенности полимеризации в присутствии АПС и СПС: изменение условий процесса, оказывающих существенное влияние на прочность структурно-механического барьера ППАВ и время перехода от мицеллярного состояния в стабилизирующее, способствует протеканию реакции как в две стадии (на поверхности частиц,

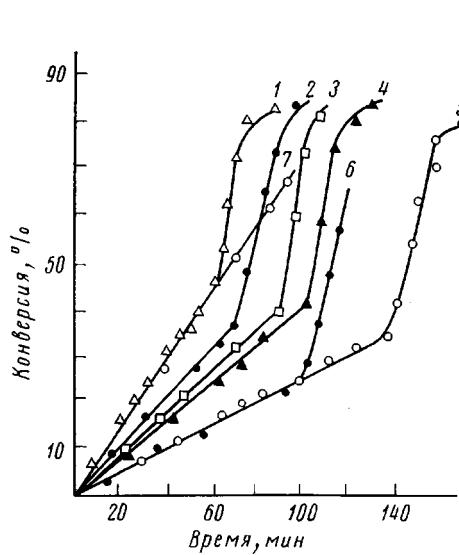


Рис. 2

Рис. 2. Полимеризация MMA в присутствии СПС (1, 3-7) и АПС (2) при pH 7 (1-5), 3 (6) и 5 (7)

$T, ^\circ C$ : 30 (1), 20 (2-4), 12 (5, 6), 30 (7); [АПС]=0,1%; [СПС]=0,2 (1, 3, 5-7); 0,3% (4)

Рис. 3. Зависимость числа  $N$  латексных частиц (1), диаметра  $D$  (2) и молекулярной массы  $M$  (3) ПММА от степени конверсии при  $20^\circ$ ; [ПБ]=[ДМА]=0,0745 моль/л., [АПС]=0,3% pH 7.

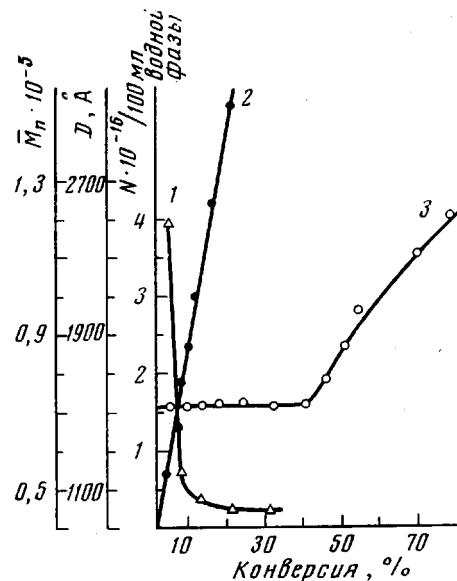


Рис. 3

способных к межфазному обмену, и в объеме независимых друг от друга латексных частиц), так и преимущественно по каждой из них.

Повышение устойчивости частиц к коагуляции с одновременным ростом их размеров при снижении температуры и увеличении концентрации АПС и СПС (таблица) приводит к тому, что при определенной конверсии латексные частицы становятся настолько большими и прочными, что происходит выделение их в новую фазу: мицеллярная структура ППАВ разрушается, система расслаивается, и частицы выпадают в виде гранул, на поверхности которых образуется защитный слой из соответствующим образом ориентированных молекул детергента. Структурно-механическая прочность таких слоев, видимо, такова, что она обеспечивает дискретность гидрофобной структуры, и полимеризация протекает в объеме изолированных частиц за счет включенного в них мономера. На отсутствие обменного взаимодействия между частицами указывает неизменность размеров гранул, а также рост молекулярной массы полимера и скорость процесса (рис. 3) за счет резкого уменьшения обрыва молекулярных цепей вследствие возрастающей вязкости реакционной массы в объеме дискретной частицы.

Проведение полимеризации при повышенных концентрациях детергента и снижении температуры в области рН, отвечающей изоэлектрическому состоянию макромолекул АПС и СПС, т. е. в условиях, обеспечивающих сокращение периода формирования адсорбционных слоев ППАВ в структурно-механический барьер, обусловливает протекание процесса в дискретных частицах уже при небольших конверсиях. При замедленном формировании адсорбционных слоев, ответственных за кинетические особенности реакции, межфазный обмен частиц может сохраняться до глубоких конверсий. Это было подтверждено результатами полимеризации ММА при рН, обеспечивающем высокую подвижность, гибкость макромолекул АПС и СПС (рис. 2, кривая 7).

Нами установлено, что ММА в присутствии АПС и НПАВ цетилпиридинийхлорида (ЦПХ), взятых в соотношении 9 : 1 соответственно, поли-

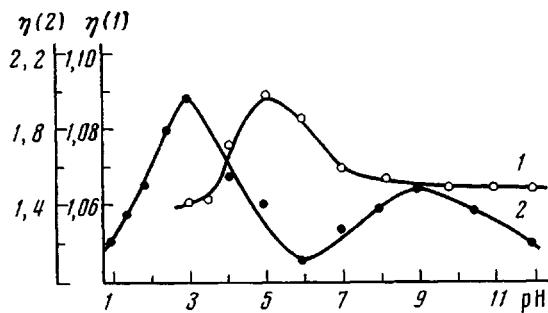


Рис. 4. Изменение относительной вязкости водных растворов СПС (1) и АПС (2) от pH среды при 25°, [АПС]=1,3; [СПС]=0,8%

меризуется с постоянными скоростями и молекулярными массами полимеров до глубоких степеней превращения (70—80%). Очевидно, ЦПХ способствует снижению прочности адсорбционных слоев АПС за счет уменьшения межфазного напряжения и облегчения диспергирования системы [8].

Таким образом, особенности формирования адсорбционных слоев ППАВ способствуют сочетанию в процессе полимеризации двух стадий: протеканию реакции на поверхности частиц, способных к межфазному обмену, и в объеме дискретных латексных частиц. Регулировать величины этих периодов можно изменением параметров, оказывающих существенное влияние на формирование структурно-механического барьера ППАВ: температура, концентрация ППАВ, pH раствора, добавки низкомолекулярных мыл и т. д.

Степень конверсии определяли дилатометрическим методом при соотношении мономера и водного раствора АПС (СПС)=1:2. Константы ММА, ПБ, ДМА, очищенных от примесей известными способами, соответствовали литературным данным. Молекулярную массу переосажденного ПММА вычисляли из вискозиметрических данных по формуле  $[\eta]=0,94 M^{0,78} \cdot 10^{-4}$  [9]. Размер латексных частиц определяли методом светорассеяния [10], солюбилизирующую способность АПС и СПС — рефрактометрически [11]; показатель преломления снимали на рефрактометре ИРФ-23. ККМ определяли интерферометрически [12] на приборе ИТР-2.

Ташкентский политехнический  
институт им. А. Р. Беруни

Поступила в редакцию  
25 IX 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Б. Мурачев, М. Ф. Маргаритова, Л. В. Карасева. Труды Моск. ин-та тонкой хим. технол. им. М. В. Ломоносова, 1973, вып. 3, стр. 74.
2. А. Я. Ф. Черников, С. С. Медведев. Докл. АН СССР, 180, 913, 1968; 182, 1369, 1968.

3. С. Н. Трубицына, М. Ф. Маргаритова, М. А. Аскаров, Высокомолек. соед., A16, 713, 1974.
  4. С. Н. Трубицына, Х. К. Рузметова, М. А. Аскаров, Высокомолек. соед., A13, 1734, 1971.
  5. Н. А. Петрова, В. Я. Починок, И. П. Федорова, Ю. Б. Виленский, Высокомолек. соед., A10, 327, 1968.
  6. С. С. Медведев, Сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», 1968, стр. 5.
  7. В. Н. Измайлова, З. Д. Туловская, Г. М. Письменная, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., 34, 340, 1972.
  8. Е. П. Шварев, З. С. Захарова, С. А. Никитина, Высокомолек. соед., A17, 73, 1975.
  9. J. Baxendale, S. Bywater, M. Evans, J. Polymer Sci., I, 237, 1946.
  10. И. Я. Слоним, Оптика и спектроскопия, 8, 98, 1960.
  11. А. И. Юрженко, Ж. общ. химии, 16, 1171, 1946.
  12. Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ, под ред. Р. Э. Неймана, «Химия», 1972, стр. 130.
-