

УДК 541.64:534-8

**ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ОСАДИТЕЛЬНУЮ
ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ
ПОЛИДЕЦИЛМЕТАКРИЛАТА**

Голубев С. В., Тихонова З. А., Семчиков Ю. Д.

При гетерофазной осадительной полимеризации ММА в присутствии полидецилметакрилата под действием ультразвука образуются тонкие органодисперсии ПММА со средним размером частиц 0,10–0,40 мкм. Изучены кинетические и морфологические закономерности процесса и обсужден его механизм.

Известно, что агрегативно устойчивые органодисперсии полимеров получаются методом осадительной радикальной полимеризации в присутствии блок-сополимеров [1], которые содержат блок, общий или близкий по химическому строению полимеризуемому мономеру, а также блок полимера с высоким термодинамическим сродством к осадителю. Необходимость предварительного получения блок-сополимеров делает указанный метод получения органодисперсий полимеров весьма трудоемким. Поэтому представлялось перспективным исследование в области модификации метода, направленной на совмещение стадии синтеза блок-сополимера и осадительной полимеризации. С этой целью нами изучена осадительная полимеризация ММА в условиях облучения реакционной массы ультразвуком. Ранее [2, 3] сообщалось об использовании ультразвука для синтеза блок-сополимеров.

В эксперименте использовали ультразвуковой генератор УЗДН-1 с рабочей частотой 22 кГц; излучатель был снабжен коническим концентратором с диаметром рабочей части 15 мм. Интенсивность ультразвукового облучения контролировали по амплитуде смещения рабочей части излучателя. Все опыты проводили в условиях развитой кавитации, о которой свидетельствовало возникновение кавитационного шума и разрушение эрозионного теста – алюминиевой фольги. Полимеризацию проводили в стеклянном реакторе с рубашкой охлаждения. Концентратор вставляли в реактор снизу, используя тefлоновое уплотнение. Реактор был снабжен мешалкой и термопарой, терmostатирование в нем осуществляли с точностью $\pm 1^\circ$. Опыты проводили в атмосфере аргона. В работе использовали ММА, очистку которого проводили по общепринятой методике (содержание основного компонента 99,9 вес. %). Полидецилметакрилат (ПДМА) получали блочным методом из мономера с содержанием основного вещества (по данным хроматографического анализа) 99,7 вес. %. Полимер очищали переосаждением из метилэтилкетона метанолом и сушили при 50°. Инициатором полимеризации служил дициклогексилпероксидкарбонат (ДЦК), очистку которого проводили переосаждением из ацетона водно-метанольной смесью. Кинетику полимеризации изучали хроматографически на хроматографе «Цвет-100» методом внутреннего стандарта (октан), в среде которого проводили ультразвуковую полимеризацию ММА. Электронно-микроскопические снимки получали на электронном микроскопе УЭМВ-100 В.

Используемый принцип синтеза блок-сополимеров заключается в следующем. Исходная система, содержащая мономер (ММА) и инициатор (ДЦК), осадитель (октан), полимерный стабилизатор (ПДМА), подвергается одновременному нагреванию и озвучиванию. Макрорадикалы, возникающие в результате механохимической деструкции ПДМА, инициируют блок-сополимеризацию, при этом образующийся блок-сополимер ПДМА – ПММА адсорбируется на полимерных частицах. Для данного метода существенны два обстоятельства. С одной стороны, количество блок-сополи-

мера, образующегося в результате механодеструкции, должно быть достаточным для стабилизации частиц ПММА, возникающих в результате осадительной полимеризации, и с другой — ультразвук не должен вызывать чрезмерной деструкции конечного продукта ПММА.

Как следует из табл. 1, за время, сопоставимое со временем синтеза, протекает глубокая механохимическая деструкция ПММА и ПДМА.

Данные по деструкции ПДМА, который в качестве стабилизатора применяется в виде раствора близкой концентрации, могут быть использованы для ориентировочного расчета выхода блок-сополимера. Так, в серийном синтезе использовали 0,5 г ПДМА и 0,16 г ДЦК. Учитывая, что за 1 ч (время синтеза) в среднем на макромолекулу ПДМА приходится пять разрывов и что за это время ДЦК распадается на 80% ($k_{80}=0,53 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$)

Таблица 1

Механодеструкции ПММА и ПДМА в толуоле при 60°
(Частота ультразвука 22 кГц, концентрация полимера 3,0 г/дл)

Полимер	Время, мин	$M \cdot 10^{-5}$	Полимер	Время, мин	$M \cdot 10^{-5}$
ПММА	0	6,9	ПДМА	0	12,6
	5	3,8		5	8,3
	12	2,4		10	7,2
	20	2,0		17	5,6
	45	1,4		25	3,8
	105	1,1		56	2,5
				100	2,0

[4]), получаем следующие количества образовавшихся радикалов: из ДЦК $1 \cdot 10^{-3}$ моля, из ПДМА — $2 \cdot 10^{-6}$ моля. Следовательно, можно ожидать, что в выбранных условиях образуется порядка нескольких десятых процента блок-сополимера от ПММА. Эта величина вполне типична для концентрации полимерного стабилизатора.

Что касается второго обстоятельства, то здесь необходимо иметь в виду обратную пропорциональную зависимость константы скорости деструкции ПММА от его концентрации. Константу деструкции находили в результате обработки данных по упрощенному уравнению Шмита [5]

$$\frac{1}{M^2} - \frac{1}{M_0^2} = \frac{2kt}{cV}, \quad (1)$$

где M_0 и M — значение ММ начальное и в момент времени t , k — константа скорости деструкции, c — концентрация полимера, V — облучаемый объем. Как следует из рис. 1, при изменении концентрации ПММА от 0,25 до 2,5 г/дл константа деструкции уменьшается на порядок. Можно ожидать, что для набухшего полимера (частицы ПММА) величина константы будет еще менее значительна. Именно этим обстоятельством можно объяснить тот факт, что молекулярная масса ПММА, полученного описываемым методом, колебалась в пределах $0,5 \cdot 10^5$ — $6 \cdot 10^5$, тогда как для неозвучивающейся осадительной полимеризации MMA в осадителе характерны значения $M=1 \cdot 10^6$ — $3 \cdot 10^6$ [6]. Эффект, достигаемый озвучиванием системы при осадительной полимеризации MMA, можно оценить при сопоставлении данных рис. 2 с результатами работы [6]. В последней показано, что при полимеризации MMA в присутствии 50—90% осадителя полимерная фаза является агрегативно неустойчивой из-за липкости частиц ПММА, коэффициент набухания которых при указанных концентрациях осадителя составляет 0,1—1,0. Из рис. 2 следует, что при озвучиваемой осадительной полимеризации MMA частицы полимерной фазы агрегативно устойчивы при любом количестве осадителя, с уменьшением его содержания увеличивается лишь размер частиц, но не наблюдается тенденция к их агрегации и коалесценции. Этот эффект обусловлен наличием на границе раздела жидкой и полимерной фаз адсорбционного слоя блок-сополимера.

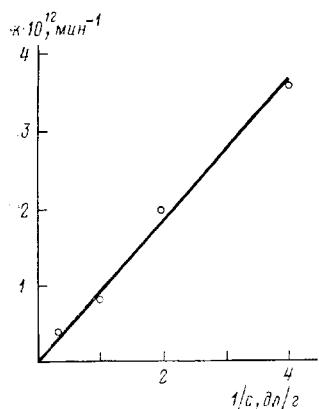


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость константы скорости ультразвуковой деструкции ПММА от обратной концентрации раствора при 25°

Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки полимерной фазы ($\times 13\,000$), полученной из смесей MMA — октан с содержанием последнего 90 (а), 70 (б) и 50 об. % (в). $[MMA] = 0.93 \cdot 10^3$ (а), $2.92 \cdot 10^3$ (б) и $4.67 \cdot 10^3$ моль/м³ (в)

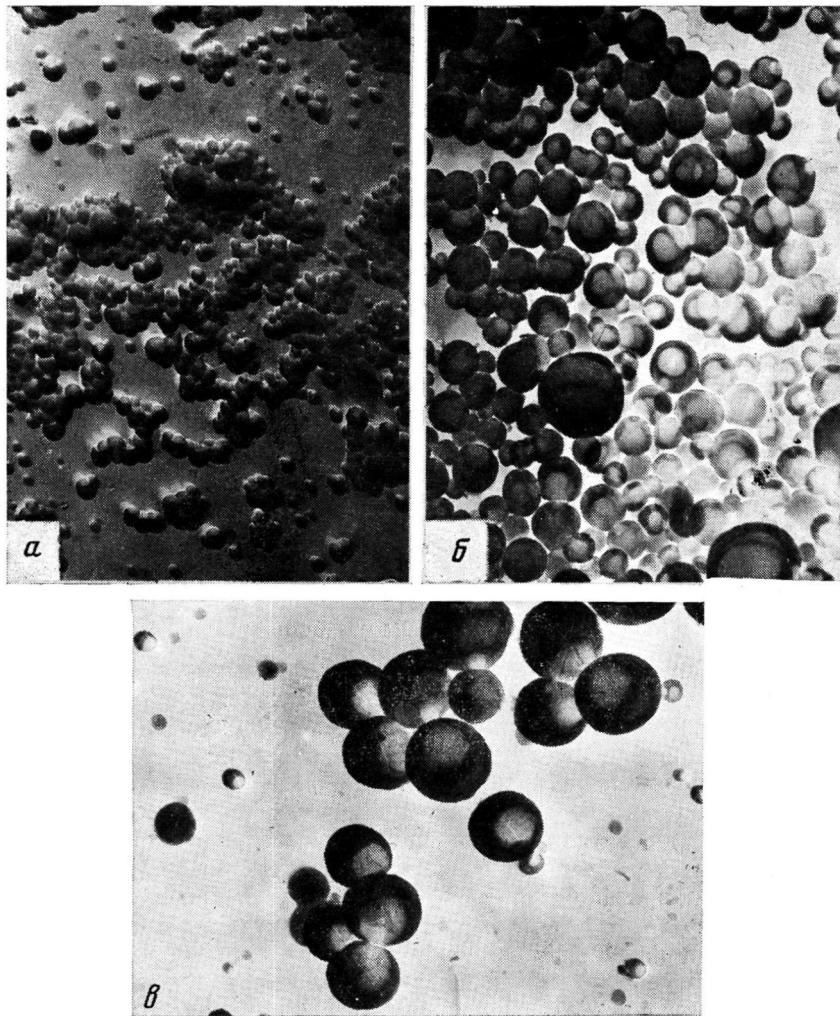


Рис. 2

Данные, характеризующие кинетику полимеризации системы, приведены на рис. 3 и 4. Скорость полимеризации обычным образом зависит от температуры (рис. 3), суммарная энергия активации полимеризации составляет 54,5 кДж/моль, что приближается к значениям, характерным для гетерофазной полимеризации MMA, инициируемой ДЦК. Из рис. 4 следу-

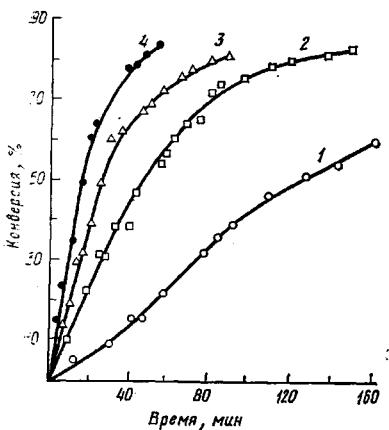


Рис. 3

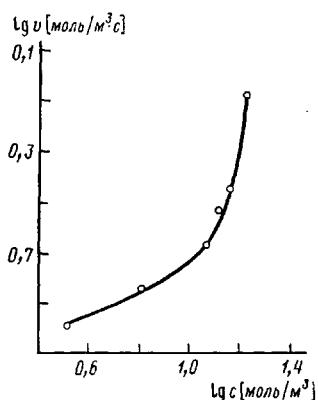


Рис. 4

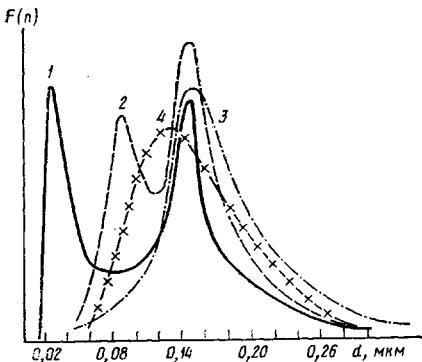


Рис. 5

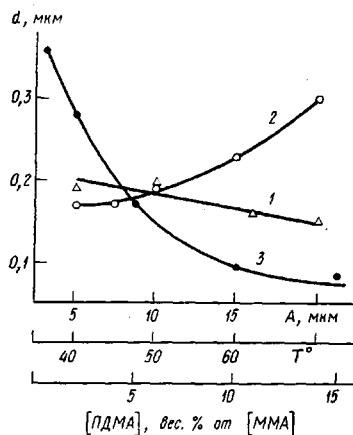


Рис. 6

Рис. 3. Кинетические кривые ультразвуковой полимеризации ММА в октане при 40° (1), 50° (2), 60° (3) и 70° (4). $[MMA]=1,85 \cdot 10^3$; $[ДЦК]=14,0$ моль/м³; $[ПДМА]=5$ вес.% от $[MMA]$

Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора. $[MMA]=1,85 \cdot 10^3$ моль/м³; $[ПДМА]=5,0$ вес.% от $[MMA]$; 50°

Рис. 5. Распределение частиц по размерам в зависимости от глубины конверсии: 1 — 3,8%; 2 — 19,0%; 3 — 38,0% и 4 — 47,5% превращения. $[MMA]=1,85 \cdot 10^3$; $[ДЦК]=14,0$ моль/м³; $[ПДМА]=5,0$ вес.% от $[MMA]$; 50°; $F(n)$ — численная функция распределения

Рис. 6. Зависимость среднего размера частиц от амплитуды смещения A концентратора (1), температуры (2) и концентрации ПДМА (3)

ет, что порядок по инициатору имеет переменную величину и увеличивается с возрастанием концентрации от 0,6 до 1,6. Эти значения являются типичными для гетерофазной полимеризации, к которой относится, в частности, описываемый процесс. Порядок реакции по мономеру в интервале концентраций $0,93 \cdot 10^3 - 4,67 \cdot 10^3$ моль/м³ оказался равным 1,6.

Для интерпретации механизма озвучиваемой осадительной полимеризации большое значение имеют данные по морфологии полимерной среды. Результаты обработки электронно-микроскопических снимков приведены на рис. 5 и в табл. 2, откуда следует, что на начальных стадиях полимеризации распределение частиц по размерам является бимодальным, далее — унимодальным. Средний размер частиц (более крупной фракции при бимодальном распределении) не зависит от конверсии, а общее число частиц

пропорционально ей. Отмеченные факты указывают на две главные особенности процесса: дезактивацию частиц при достижении определенного размера и наличие двух механизмов формирования частиц.

На основании изложенных данных может быть предложена следующая схема озвученной полимеризации ММА в осадителе. Инициирование полимеризации протекает в основном в жидкой фазе. Образующиеся в результате полимеризации нерастворимые макрорадикалы и макромолекулы (микроглобулы А) агрегируют. В результате возникают первичные частицы В размером 0,02–0,05 мкм в виде преобладающей фракции на начальной стадии полимеризации. Эти частицы имеют лишь частично сформированный адсорбционный слой блок-сополимера, в результате чего возможна адсорбция макрорадикалов ММА на незащищенных участках по-

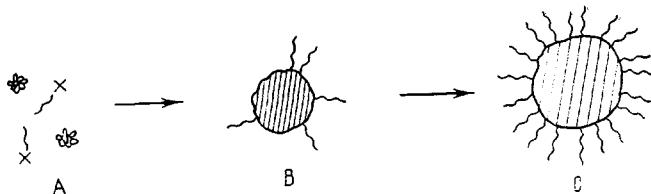
Таблица 2

Ультразвуковая полимеризация ММА в октане

([ММА]= $1,85 \cdot 10^3$ моль/м³; [ПДМА]=5 вес.% от [ММА];
[ДЦК]=14,0 моль/м³; 50°)

Конверсия, %	Число частиц, $N \cdot 10^{-15}$	Размер частиц преобладающей фракции, мкм	
3,8	0,14	0,03	0,16
19,0	0,58	0,09	0,16
38,0	1,03		0,15
47,0	1,27		0,15

верхности и, как следствие, полимеризация идет в набухшей частице путем «прорастания» радикала. Наряду с этим возможно также и агрегирование частиц с незавершенным адсорбционным слоем. Параллельно с ростом частицы продолжается заполнение ее поверхности блок-сополимером. По окончании формирования адсорбционного слоя частица теряет термодинамическое сродство к макрорадикалам, и ее рост практически прекращается при достижении размера ~0,16 мкм. Частицы больших размеров («хвосты» функции распределения на рис. 5) в основном обра- зуются в результате агрегации, которая в этих условиях носит случайный характер.



С точки зрения рассмотренной схемы переменный порядок по инициатору, по-видимому, объясняется влиянием инициатора на относительные скорости формирования частиц на стадиях А→В и В→С. С увеличением концентрации инициатора возрастает не только число радикалов, но и общая площадь границы раздела фаз (за счет увеличения числа первичных частиц), что повышает вероятность адсорбции радикалов и тем самым дополнительно увеличивает скорость полимеризации внутри частиц.

Подтверждением предложенной модели полимеризации служат данные по влиянию условий синтеза дисперсии на размер частиц (рис. 6). Оказалось, что средний размер частиц мало зависит от интенсивности ультразвука, обратно пропорционален концентрации ПДМА и увеличивается с ростом температуры и концентрации мономера (рис. 2). Из этого следует, что на дисперсность основное влияние оказывает растворяющая способность среды (температура процесса и соотношение мономер : осадитель) и концентрация стабилизатора.

Образование блок-сополимера в процессе синтеза доказано нами качественно. Реакционную смесь подвергали экстракции гексаном в аппарате Сокслета. После полного удаления ПДМА остаток растворяли в ацетоне. Раствор обладал ярко выраженной опалесценцией, что свидетельствовало о его микрогетерогенности. Поскольку ацетон является хорошим растворителем для ПММА, наличие опалесценции говорит о присутствии блок-сополимера, нерастворимой частью которого являются блоки ПДМА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дисперсионная полимеризация в органических средах / Под ред. Баррета К. Е. Дж. Л.: Химия, 1979.
2. Берлин А. А., Дубинская А. М. Высокомолек. соед., 1960, т. 2, № 9, с. 1426.
3. Fujisawa H. Polymer J., 1981, v. 13, № 10, p. 927.
4. Погорелко В. З., Рябов А. В., Нистратова Л. Н. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 5, с. 318.
5. Shmid G. Z. Phys. Chem., 1940, B. 186, № 3, S. 113.
6. Славницкая Н. Н., Семчиков Ю. Д., Рябов А. В., Борт Д. Н. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 8, с. 1756.

Научно-исследовательский институт
химии при Горьковском государственном
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
23.VIII.1982

THE INFLUENCE OF ULTRASOUND ON PRECIPITATIVE POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE IN THE PRESENCE OF POLYDECYLMETHACRYLATE

Golubev S. V., Tikhonova Z. A., Semchikov Yu. D.

Summary

Heterophase precipitative polymerization of MMA in the presence of polydecylmethacrylate effected by ultrasound results in the formation of fine PMMA dispersions, the size of the particles ranging from 0.10 to 0.40 mkm. The kinetic and morphological features of the process, as well as its mechanism are discussed.