

УДК 541.(515+64):542.952

РОЛЬ МЕХАНОРАДИКАЛОВ В СТАБИЛИЗАЦИИ ОРГАНОДИСПЕРСИЙ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРОЦЕССЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Голубев С. В., Мамаева А. В., Тихонова З. А.

Методом осадительной полимеризации, совмещенной с механохимическим синтезом блок-сополимерного стабилизатора под действием УЗ, получены образцы органодисперсии ПММА различной степени дисперсности. Установлено, что образование стабильной дисперсии обусловлено возникновением в полимеризующейся массе дифильного блок-сополимера ПММА с полидецилметакрилатом, наличие которого доказано методами селективной экстракции и ТСХ. Дисперсность полимерной фазы определяется числом mechanорадикалов, генерируемых полимером-предстабилизатором в результате его УЗ-деструкции. Полимерные частицы при дефиците стабилизатора склонны к агрегации.

Неводные дисперсии полимеров были разработаны впервые в соответствии с запросами промышленности лакокрасочных материалов. Преимущество дисперсий по сравнению с растворами полимеров состоит в возможности получения высококонцентрированных композиций с содержанием полимера до 50–80%, обладающих низкой вязкостью [1]. Практически единственный надежный способ стабилизации органодисперсий полимеров связан с применением дифильных блок- и привитых сополимеров. Именно это обстоятельство в значительной мере сдерживает расширение сфер применения органодисперсий полимеров в связи со сложностью методов блок- и привитой сополимеризации.

Явление образования макрорадикалов при действии УЗ на растворы полимеров нашло применение в синтезе блок-сополимеров. При этом облучению подвергали растворы смеси полимеров или полимера в мономере [2–5]. Основным недостатком метода является низкий энергетический выход mechanорадикалов [6] и обусловленная этим низкая эффективность прививки, которая усугубляется высокой скоростью бимолекулярного обрыва радикалов в жидкой фазе. Скорость реакции обрыва уменьшается с увеличением вязкости среды [7], но таким способом невозможно существенно повысить эффективность прививки вследствие сильного поглощения УЗ вязкой средой [8]. По этой же причине абсолютный выход блок-сополимера трудно повысить, увеличивая концентрацию полимера. Однако полимерную фазу можно разбить на дискретные объемы, распределенные в жидкой фазе осадителя. В данном случае система, имеющая невысокую вязкость, состоит из непрерывной фазы и диспергированных в ней вязких полимер-мономерных частиц, полимеризация в которых инициируется mechanорадикалами, образующимися в результате УЗ-деструкции другого полимера в непрерывной фазе. Эту возможность можно осуществить в условиях осадительной или эмульсионной полимеризации. Действительно, неводная дисперсия была получена в результате облучения УЗ полимеризующегося под действием перекисного инициатора MMA в присутствии растворенного в октане полидецилметакрилата (ПДМА) [9]. Для доказательства предположения об определяющем влиянии mechanорадикалов на образование блок-сополимера и стабилизацию последним образующихся частиц ПММА были поставлены опыты по выявлению в отдельности значения каждого из стабилизирующих факторов – УЗ и полимера-предстабилизатора. Необходимость этих

экспериментов диктовалась еще и тем, что УЗ сам по себе обладает диспергирующим действием. Кроме того, высшие полиалкилметакрилаты могут быть использованы как защитные коллоиды для получения неводных грубодисперсных полимерных суспензий [10].

Полимеризацию ММА в октане проводили в присутствии растворенного ПДМА при одновременном облучении УЗ. Использовали ультразвуковой генератор УЗДН-1, снабженный коническим концентратором, погруженным в реакционную массу. Частота УЗ 22 кГц, амплитуда смещения концентратора 6 мкм, объем стеклянного реактора 50 см³, температура 50°, инициатор дициклогексилпероксидикарбонат (ДЦК). Опыты выполняли в атмосфере аргона при непрерывном перемешивании, термостатируя в пределах ±1°. Использовали мономеры с содержанием основного вещества не менее 99,8% (ГЖХ). ПДМА получали блочным методом, его ММ определяли вискозиметрически [11]. Кинетику полимеризации контролировали хроматографическим методом. Полученные образцы органодисперсии исследовали на электронном микроскопе УЭМВ-100В. Среднемассовый размер частиц рассчитывали по формуле $D_m = \sum n_i D_i^4 / \sum n_i D_i^3$. Для расчета распределения частиц учитывали их количество не менее 800. Выделение и идентификацию блок-сополимера проводили методом селективной экстракции и ТСХ (пластины «Силуфол»). Эффективность прививки определяли по формуле $B=100(1-m_0/m)$, где m_0 и m – соответственно масса экстрагированного и общего количества ПДМА. ПМР-спектры регистрировали на спектрометре «Tesla BS-487C». Количество образовавшихся mechanорадикалов R рассчитывали по формуле

$$R = \frac{2N_A c}{M} \left(1 - \frac{M}{M_0} \right),$$

где N_A – число Авогадро, c – концентрация полимера, M_0 – начальная ММ полимера.

Результаты опытов представлены в табл. 1 и на рис. 1, из которых следуют два важных вывода. Во-первых, УЗ не вызывает диспергирования набухших в мономере полимерных частиц. Это обусловлено сильным поглощением УЗ вязкими полимерно-мономерными частицами, их нагреванием и сильной тенденцией к коалесценции вследствие отсутствия защитного барьера на межфазной поверхности. Во-вторых, такой барьер не может быть образован макромолекулами ПДМА, не имеющими адсорционно-активных групп и, следовательно, обладающим малой адсорбией на границе раздела фаз. Лишь совместное применение УЗ и ПДМА, который в этих условиях деструктирует [12], позволило получить агрегативно устойчивую неводную дисперсию (органолатекс) ПММА с размером частиц, типичным для коллоидных систем. Вклад mechanорадикалов в суммарную скорость инициирования по сравнению ДЦК невелик – об этом свидетельствует близость скоростей полимеризации без УЗ и с ним. ММ образующегося полимера во втором случае даже выше, что дополнительно указывает на отсутствие УЗ-деструкции ПММА в полимер-мономерных частицах.

Полученные результаты косвенно свидетельствуют об образовании под действием ультразвука mechanорадикалов, инициирующих синтез блок-сополимера – стабилизатора неводной дисперсии. Для прямого доказательства образования блок-сополимера были поставлены опыты по разделению продуктов синтеза методом селективной экстракции и ТСХ.

Таблица 1

Влияние ультразвука и полидецилметакрилата на агрегативную устойчивость продукта осадительной полимеризации метилметакрилата ([ММА]=0,56 моль/л (6 об. %); [ДЦК]=0,03 моль/л; спдма=5 вес. % от MMA)

Вид получаемого полимера	Наличие (+) или отсутствие (-) фактора		Скорость полимеризации $\omega \cdot 10^5$, моль/л·с	$M_{\text{ПДМА}} \cdot 10^{-4}$
	УЗ	ПДМА		
Коагулум	–	–	2,9	1,5
Хлопья	–	+	2,9	–
»	+	–	3,6	2,3
Органолатекс ($D_m=170$ нм)	+	+	3,6	2,7

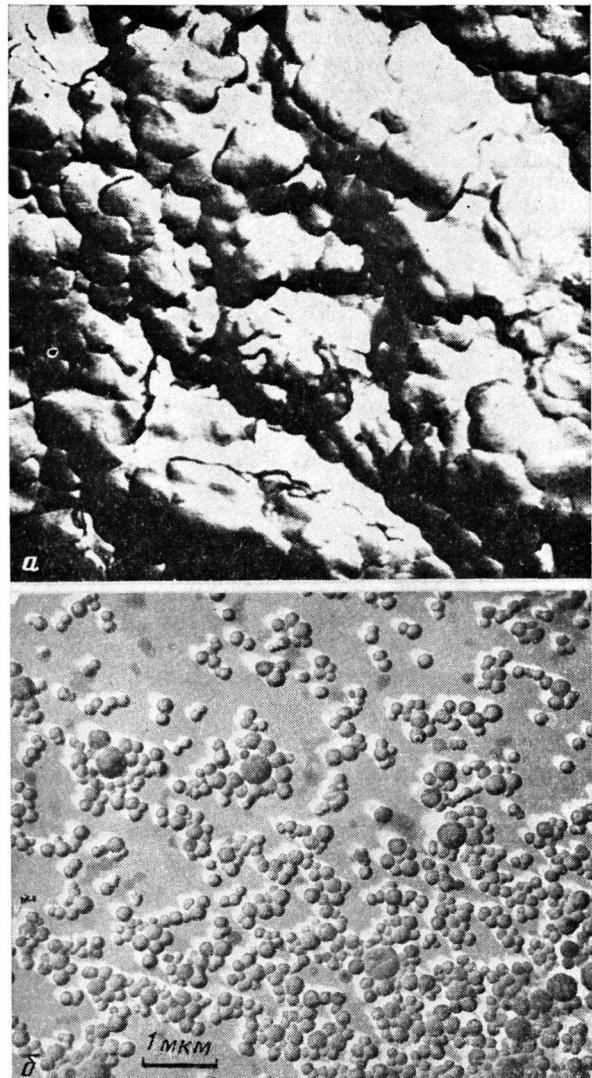


Рис. 1. Электронные микрофотографии фазы ПММА, полученного обычной осадительной полимеризацией (а) и в присутствии ПДМА при облучении УЗ (б); $M_0=12,6 \cdot 10^5$

Экстрагируя продукт синтеза гексаном, удалось выделить гомополимер ПДМА, но при обработке остатка ацетоном (селективным растворителем ПММА) получили раствор с интенсивной опалесценцией, не исчезающей при длительном центрифугировании. Такое поведение характерно для мицеллярных растворов блок- и привитых сополимеров в селективных (по отношению к одному из блоков) растворителях. Исходя из факта растворимости после экстракции в ацетоне и ацетонитриле и нерастворимости в гексане, можно предположить, что блок ПММА значительно длиннее блока ПДМА. По данным селективной экстракции эффективность прививки ПДМА высока и достигает за время синтеза 85–100%.

Продукт полимеризации с большим начальным содержанием ПДМА (15 вес.% от ММА) подвергли более тщательному исследованию. Сначала он был обработан гексаном и ацетонитрилом с целью отделения гомополимеров. Методом ПМР был определен состав остатка: 60% ПММА и 40% ПДМА. Затем этот продукт, обогащенный предполагаемым блок-сополимером, анализировали методом ТСХ.

На представленных ниже данных показана возможность разделения

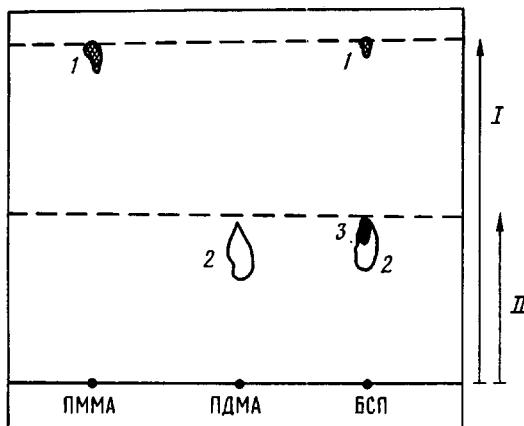


Рис. 2. Последовательная хроматограмма ПММА, ПДМА и продукта, обогащенного блок-сополимером (БСП) в системах ацетонитрил: ацетон=4:1 (I) и хлороформ: ацетон 5:1 (II). Здесь и на рис. 3 зоны разделения: 1 — ПММА, 2 — ПДМА, 3 — чистый блок-сополимер

смесей гомополимеров ПММА и ПДМА с их блок-сополимером. Как видно из рис. 2, предполагаемый блок-сополимер, разделяется на три зоны, две из которых (1 и 2) можно идентифицировать как гомополимеры. Для более достоверной идентификации зон использовано их различное окрашивание под действием проявляющих агентов. При обработке 2,6-дилюорфенолиндофенолом ПММА проявляется в виде фиолетовых пятен, ПДМА — в виде белых, предполагаемый блок-сополимер (зона 3) — в виде красных пятен на бледно-розовом фоне; под действием реагента Драгендорфа ПММА проявляется в виде оранжевых пятен, ПДМА — в виде белых пятен (слабое проявление), зона 3 — в виде белых пятен на желтом фоне. Используя указанные цветные реакции, а также хроматографируя параллельно с предполагаемым блок-сополимером соответствующие гомополимеры, пришли к выводу, что зона 1 отвечает ПММА, зона 2 — ПДМА, зона 3 — чистому блок-сополимеру.

Как следует из хроматограммы на рис. 2, при первом элюировании ПММА движется вместе с фронтом растворителя, его R_f (относительное пройденное расстояние) близко к единице, а для ПДМА и блок-сополимера $R_f=0$. При двухступенчатом элюировании блок-сополимер и ПДМА разделяются, но недостаточно, чтобы можно было с уверенностью судить о наличии блок-сополимера. Более полное разделение было получено при двумерном разделении (рис. 3). Для идентификации зон также использовали параллельные хроматограммы гомополимеров и различные проявляющие агенты. При первом пропускании ацетонитрил — ацетон отделяется ПММА (экстракционный вариант ТСХ), поскольку оба растворителя адсорбционно активны, и R_f ПММА близко к единице. Для ПДМА здесь (в зависимости от состава растворителей) R_f либо намного меньше единицы (рис. 3, а), либо равно нулю (рис. 3, б). Разделение во втором направлении, перпендикулярном первому (адсорбционный вариант ТСХ) приводит к разделению ПДМА и блок-сополимера, при этом R_f блок-сополимера принимает промежуточное значение между ПММА и ПДМА. На основании полученных хроматограмм можно сделать следующие выводы. Продукт синтеза органодисперсии, последовательно обработанный гексаном и ацетонитрилом, кроме блок-сополимера содержит гомополимеры ПММА и ПДМА — т. е. экстракция не позволяет выделить блок-сополимер в чистом виде. Блок-сополимер, как следует из близости его R_f к ПММА, в значительной степени обогащен MMA, что подтверждает предположение, сделанное по результатам селективной экстракции продуктов синтеза органодисперсии.

Важной характеристикой, определяющей число образовавшихся макрорадикалов в расчете на одну исходную макромолекулу, является начальное значение ММ полимера-предстабилизатора. Роль этого фактора

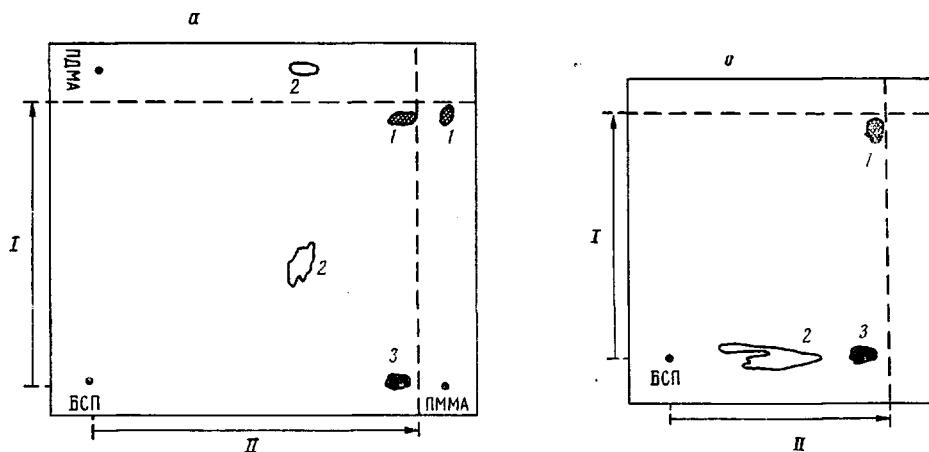


Рис. 3. Двумерная хроматограмма ПММА, ПДМА и БСП. а: I – ацетонитрил : ацетон : гексан = 40 : 10 : 3; II – хлороформ : ацетон = 5 : 1; б: I – ацетонитрил : ацетон = 20 : 1; II – хлороформ : МЭК : ацетон = 20 : 10 : 3

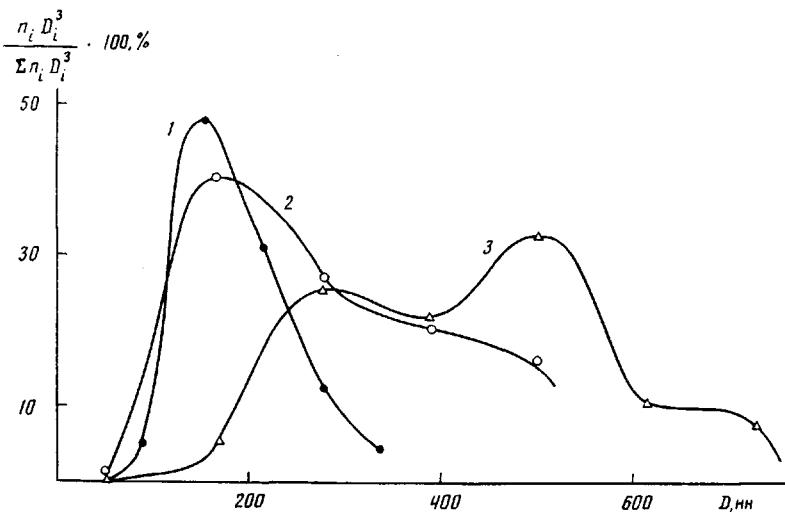


Рис. 4. Массовая функция распределения частиц органодисперсии ПММА по диаметру D при молекулярной массе предстабилизатора ПДМА. $M \cdot 10^{-5} = 13,6$ (1); 4,9 (2) и 3,0 (3)

выявлена в экспериментах, результаты которых приведены на рис. 4 и в табл. 2. Из приведенных данных следует, что ММ предстабилизатора практически не влияет на скорость полимеризации вследствие пренебрежимо малого количества механорадикалов по сравнению с радикалами, генерируемыми инициатором, однако ММ образующегося ПММА и ПДМА

Таблица 2

Влияние ММ предстабилизатора (ПДМА) на кинетические и коллоидно-химические параметры озвученной полимеризации MMA в октане
([MMA] = 1,87 моль/л (20 об. %); [ДЦК] = 0,014 моль/л; спдма = 0,94 г/дл (от MMA))

$M_{\text{ПДМА}} \cdot 10^{-5}$	$w \cdot 10^4$ моль/л·с	\bar{D}_m , нм	$N \cdot 10^{-16}$, л ⁻¹	Эффективность прививки, вес. %	$M_{\text{ПММА}} \cdot 10^{-5}$
12,6	3,55	255	3,17	90	1,45
9,88	3,45	255	3,10	90	1,25
7,60	3,65	260	2,83	—	1,16
6,75	3,50	265	2,38	85	1,17
4,95	3,60	300	1,47	70	1,0
3,50	3,40	360	1,18	—	—
3,0	3,40	440	0,69	—	1,0

изменяются симбатно. Значительное влияние этот фактор оказывает на дисперсность образующихся органолатексов. Понижение молекулярной массы ПДМА вызывает увеличение размера частиц и уменьшение их числа N согласно приближенной зависимости $N \sim R^2$.⁵ При этом функция массового распределения частиц расширяется и становится бимодальной (рис. 4). Указанные изменения свойств органолатексов, по-видимому, обусловлены уменьшением как скорости образования mechanорадикалов, так и эффективности прививки. Дефицит стабилизатора в свою очередь вызывает резкое усиление процесса агрегации частиц. Именно укрупненные частицы дают дополнительный максимум на функции распределения.

Таким образом, совокупность полученных данных убедительно свидетельствует о том, что за формирование агрегативно устойчивых органодисперсий ПММА ответствен блок-сополимер ПММА – ПДМА, а его образование определяется кинетикой генерирования mechanорадикалов в результате УЗ-деструкции предстабилизатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дисперсионная полимеризация в органических средах/Под ред. Баррета К. Е. Л., 1979. 338 с.
2. Барамбайм Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений. 3-е изд., перераб. и доп. М., 1978. 384 с.
3. Берлин А. А., Дубинская А. М. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 9. С. 1426.
4. O'Driscoll K. F., Sridharan A. U. // Appl. Polymer Symp. 1975. V. 2. № 26. P. 135.
5. Fujiwara H., Kimura K., Mori H. // Polymer J. 1981. V. 13. № 10. P. 927.
6. Бугаев П. Ю. // Успехи химии. 1971. Т. 40. № 11. С. 1935.
7. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М., 1974. 224 с.
8. Агранат Б. А., Башкиров В. И., Китайгородский Ю. И. // Физические основы ультразвуковой технологии. М., 1970. С. 230.
9. Голубев С. В., Тихонова З. А., Семчиков Ю. Д. // Тез. докл. Всесоюз. конф. по коллоидной химии и физ.-хим. механике. Ташкент, 1983. С. 65.
10. Coupék K. J., Kriváková M., Pokorný S. // J. Polymer Sci. C. 1973. № 42. P. 185.
11. Müller H. G., Klein J. // Makromolek. Chem. 1981. B. 182. № 2. S. 513.
12. Голубев С. В., Тихонова З. А., Семчиков Ю. Д. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 594.

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

Поступила в редакцию
4.III 1987

ROLE OF MECHANORADICALS IN STABILIZATION OF ORGANODISPERSIONS OF POLYMETHYL METHACRYLATE DURING ULTRASONIC POLYMERIZATION

Golubev S. V., Mamaeva A. V., Tikhonova Z. A.

Summary

The samples of organodispersions of PMMA of various degree of dispersity have been synthesized by precipitating polymerization combined with mechanochemical synthesis of block copolymer stabilizer under the action of ultrasound. The formation of stable dispersion is a result of appearance in polymerizing system of diphilic block copolymer of PMMA with polydecyl methacrylate detected by selective extraction and thin-layer chromatography methods. Dispersity of the polymer phase depends on the number of mechanoradicals generated by polymer-prestabilizer as a result of its ultrasonic degradation. For deficit of the stabilizer the polymer particles show a tendency to aggregation.