

УДК 541.64 : 534.6

© 1990 г. С. В. Голубев, З. А. Тихонова, Е. И. Шулакова

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРЯЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ СРЕДЫ НА УЛЬТРАЗВУКОВОЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОРГАНОДИСПЕРСИЙ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Методом дисперсионной полимеризации с использованием ультразвука синтезированы стерически стабилизированные органодисперсии ПММА при различной концентрации мономера и растворителя полимерной фазы – толуола. Установлено, что с увеличением растворяющей способности среды диаметр частиц возрастает, при этом распределение частиц из унимодального становится бимодальным. На основании кинетических, электронно-микроскопических данных и данных по определению эффективности прививки сделан вывод о протекании процесса агрегации частиц при высокой растворяющей способности среды и неэффективности диспергирующего действия ультразвука. Показана принципиальная возможность получения укрупненных полимерных частиц относительно однородного распределения. Выполненные эксперименты позволили сделать обоснованное предположение о локализации реакции роста цепи в поверхностном слое частиц.

Постоянное расширение сфер применения органодисперсий полимеров с необходимостью требует как всестороннего исследования процесса дисперсионной полимеризации, так и создания новых, менее трудоемких методов их синтеза. В значительной степени малочисленность систематических исследований указанных процессов обусловлена трудностями получения применяемых в качестве стабилизаторов дифильных блок- и привитых сополимеров, осуществляющих стерическую стабилизацию дисперсий [1, 2]. Особенно малочисленны данные о процессах, характеризующихся получением стабилизатора непосредственно в полимеризующейся среде (*in situ*). В предлагаемой работе использован разработанный нами ранее метод синтеза дисперсий, который предусматривает совмещение в едином процессе механохимического (ультразвукового), синтеза блок-сополимера и самой дисперсии по типу гетерофазной полимеризации [3, 4].

Наиболее важной коллоидно-химической характеристикой дисперсий является величина частиц и их распределение по размерам. В отношении широты регулирования этого параметра дисперсионная полимеризация (такое название описываемый процесс получил в зарубежной литературе [2]) превосходит эмульсионную [1, 5]. Вместе с тем изменение дисперсионных характеристик неразрывно связано с кинетикой полимеризации. В работе представлены данные о влиянии одного из наиболее значимых факторов контроля как кинетики, так и дисперсности – растворяющей способности среды, регулируемой концентрацией мономера, растворяющего «свой» полимер, и дополнительным введением растворителя полимерной фазы.

Органодисперсии ПММА получали с помощью УЗ, используя генератор УЗДН-1, частота 22 кГц, амплитуда смещения концентратора 6 мкм, температура 50°. Полимеризацию проводили в стеклянном термостатируемом реакторе при непрерывном перемешивании облучаемой реакционной смеси, состоящей из мономера ММА, инициатора полимеризации дициклогексилпероксидикарбоната (ДЦК), осадителя октана и полидецилметакрилата (ПДМА) – заготовки лиофильной части стабилизатора. В работе использовали ММА с содержанием основного вещества по данным ГЖХ не менее 99,9%; [ДЦК] (0,014 моль/л), очищенный перекристаллизацией; ПДМА, полу-

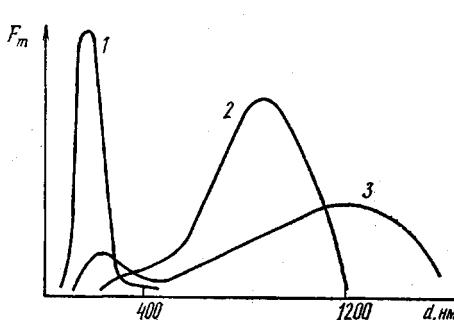


Рис. 1

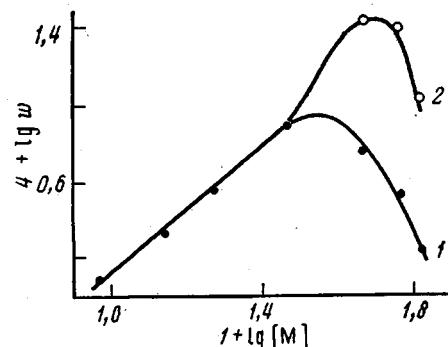


Рис. 2

Рис. 1. Кривые массового распределения диаметров частиц d органодисперсий ПММА в октане, полученных при концентрации MMA 15 (1), 50 (2) и 65 об.% (3).

Рис. 2. Логарифмическая зависимость начальной (1) и максимальной (2) скорости полимеризации от концентрации MMA

ченный в массе и очищенный двукратным переосаждением из МЭК в смесь метанола с ацетоном; октан (ч.) без дополнительной очистки.

Кинетику полимеризации контролировали методом ГЖХ. Эффективность прививки ПДМА рассчитывали как долю неэкстрагируемого гексаном полимера, взятого для реакции. Концентрация ПДМА 0,95 г/дл, $M=12,6 \cdot 10^5$. Микрофотографии частиц получали с помощью электронного микроскопа УЭМВ-100В. При расчете распределения частиц учитывали их количество не менее 800. Средневесовой диаметр частиц вычисляли по формуле $\bar{D}_w = \sum n_i D_i^4 / \sum n_i D_i^3$, среднечисленный по формуле $\bar{D}_n = (\sum n_i D_i^3 / n_i)^{1/3}$. Отношение этих величин есть коэффициент полидисперсности K_D . Число частиц в литре N определяли по формуле $N=6V/\pi\bar{D}_n^3$ через общий объем частиц полимера V , который находили, учитывая начальную концентрацию мономера и конверсию.

Ранее было доказано [6], что облучение УЗ гетерофазно полимеризующейся системы MMA — ДЦК — октан в присутствии ПДМА инициирует механохимический синтез блок-сополимера ПММА — ПДМА вследствие полимеризации мономера на генерируемых макрорадикалах ПДМА. Эффективность прививки достигает 100%. Такой дифильный полимер может быть зародышем частицы либо активно адсорбироваться на уже имеющихся частицах ПММА. Идентичность образующегося полимера и лиофобного блока стабилизатора способствует чрезвычайно прочной, практически необратимой его адсорбции [7]. В результате образуется тонкая, очень устойчивая неводная дисперсия полимера — органолатекс.

По известным немногочисленным данным [8] повышение концентрации MMA в условиях дисперсионной полимеризации в присутствии сополимера типа АВ (блок-сополимера ПС — ПДМС) приводит к возрастанию конечного размера частиц. Из результатов исследований чисто осадительной полимеризации MMA [9, 10] также следует, что уменьшение доли осадителя вызывает увеличение размера как первичных частиц, так и образованных из них агрегатов. В условиях полимеризации с облучением,

Таблица 1

Влияние концентрации мономера на дисперсность органолатексов ПММА

Концентрация MMA, об.-%	\bar{D}_w , нм	K_D	$N \cdot 10^{16}$, л^{-1}	$M_{\text{ПММА}} \cdot 10^{-6}$	Концентрация MMA, об.-%	\bar{D}_w , нм	K_D	$N \cdot 10^{16}$, л^{-1}	$M_{\text{ПММА}} \cdot 10^{-6}$
10	135	1,13	6,90	—	50	760	1,36	0,35	2,05
15	200	1,17	3,50	0,56	65	1100	2,12	—	5,65
20	240	1,20	3,15	1,45	70	—	—	—	5,50
30	505	1,22	0,55	—					

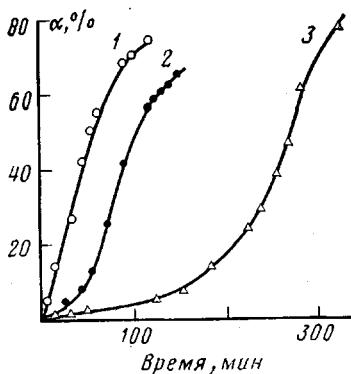


Рис. 3

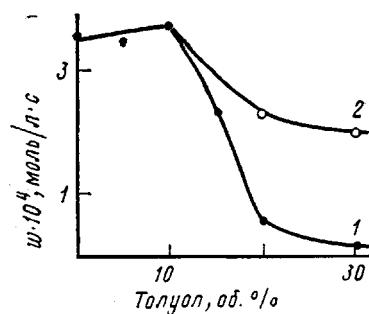


Рис. 4

Рис. 3. Кинетика полимеризации MMA в октане в присутствии толуола в количестве 5 (1), 20 (2) и 30 об.% (3). $[MMA]=1,87$ моль/л, α – конверсия

Рис. 4. Зависимость начальной (1) и максимальной (2) скорости полимеризации MMA в октане от концентрации толуола

учитывая сильное диспергирующее действие УЗ, можно было ожидать иной или по крайней мере более слабой зависимости. Однако вопреки этому опыты показали сходную картину. Дисперсность органолатексов, как указывают данные табл. 1, значительно понижается с ростом концентрации мономера. Более быстрый рост D_w по сравнению с D_n отражает факт расширения распределения частиц по размерам. Особенно отчетливо эта тенденция проявляется при анализе кривых распределения (рис. 1). Как оказалось, с увеличением концентрации MMA происходит не только уменьшение дисперсности, но и переход от унимодального к широкому и бимодальному распределению, что свидетельствует о продолжающемся до высоких конверсий процессе образования частиц в системах, обогащенных MMA. При этом из положения максимумов распределения следует, что основная масса крупных частиц представляет собой агрегаты мелких, характерных для составов с меньшим содержанием мономера. Эти факты означают, что конечный размер частиц определяется сильно растянутой во времени агрегацией первичных частиц.

Как показали кинетические исследования, для полимеризации в интервале объемных концентраций мономера в смеси 10–30% характерно отсутствие автоускорения, а скорость полимеризации постоянна до конверсии 30–55%. Порядок реакции по мономеру, определенный в этом интервале (рис. 2), оказался равным 1,5. Автоускорение или гель-эффект проявляется в виде S-образных кинетических кривых, начиная с 50% MMA и выше. Но даже здесь характерно наличие длинного участка постоянной скорости. Так, при объемном содержании мономера 50% начальный или замедленный участок не продолжается далее 15%-ной конверсии, затем скорость постоянна до конверсии 65%. Как видно из рис. 2, в исследуемом интервале концентраций MMA характерна экстремальная зависимость как начальной скорости полимеризации, так и максимальной, соответствующей участку постоянной скорости, но в первом случае экстремум выражен более четко.

Сходная зависимость для начальной скорости полимеризации была получена при исследовании осадительной полимеризации MMA в циклогексане [9]. Уменьшение скорости при высоких концентрациях мономера объяснили возрастанием вероятности бимолекулярного обрыва в сильно набухших, низковязких частицах ПММА, что подтверждалось данными по определению набухания полимерной фазы и соответствовало симбатному изменению скорости полимеризации и молекулярной массы образующегося полимера. Подобная трактовка, по-видимому, справедлива и в нашем случае, но лишь для начальных скоростей полимеризации. Если подходить с изложенной точки зрения к дисперсионной полимеризации в

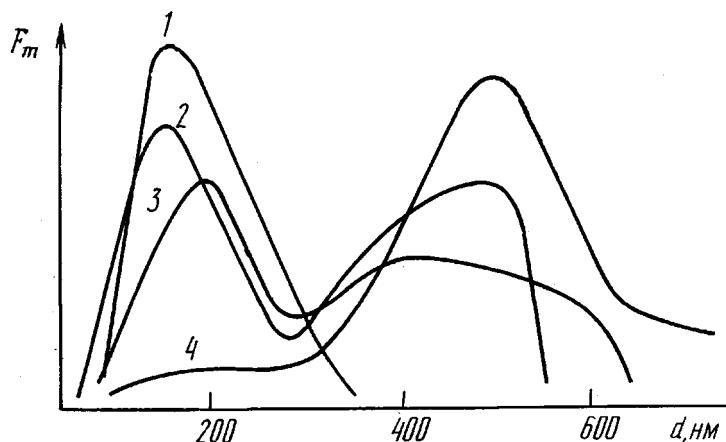


Рис. 5. Кривые массового распределения диаметров частиц органодисперсий ПММА в октане, полученных с добавкой 0 (1), 10 (2), 15 (3) и 20 об.% толуола (4)

целом, то ряд факторов (таких, как наличие длительного участка постоянной скорости при высоких конверсиях, отсутствие гель-эффекта при содержании MMA 10–30%, слабо выраженная экстремальная зависимость стационарной скорости полимеризации и практически отсутствие экстремума на зависимости ММ полимера от начальной концентрации MMA) свидетельствуют о неприложимости указанного подхода для глубоковой полимеризации.

В более чистом виде влияние растворяющей способности среды можно проследить, добавляя в реакционную массу растворитель, общий для основного полимера и стабилизатора. В качестве такого растворителя был выбран толуол, у которого низка константа передачи цепи и невелико влияние на скорость разложения инициаторов. Сравнение данных рис. 3 и 4 с аналогичными зависимостями, полученными при различных концентрациях мономера, свидетельствует о близком характере влияния набухания полимерной фазы в обоих случаях. Например, начальная скорость полимеризации уменьшается в обоих случаях, начиная с концентрации октана ниже 70%; в этих же условиях появляется и автоускорение. Менее заметно понижение максимальной скорости по сравнению с начальной. Поскольку с увеличением концентрации толуола уменьшается не только начальная, но и максимальная скорость полимеризации, следует полагать, что данные эффекты вызваны как увеличением скорости бимолекулярного обрыва, так и уменьшением концентрации мономера в частицах вследствие замещения части его толуолом, особенно в начальный период полимеризации.

Более детальное объяснение следует искать, по-видимому, в механизме частицеобразования и влиянии его на соотношение реакций роста и обрыва цепи. Маловероятно, чтобы постоянство скорости полимеризации на столь длинном участке (до 60%-ной конверсии) было связано со строгой компенсацией исчерпания мономера замедлением бимолекулярного обрыва вследствие повышения вязкости полимерно-мономерных частиц (ПМЧ). Вместе с тем, как нетрудно заметить, гель-эффект становится более выраженным для частиц большого диаметра как при варьировании концентрации мономера, так и толуола. Это может быть связано с увеличением вероятности существования в одной частице двух и более радикалов, если рассуждать по аналогии с эмульсионной полимеризацией MMA [11, 12].

Наиболее вероятным механизмом, объясняющим перечисленные выше закономерности глубокой гетерофазной полимеризации MMA в присутствии стабилизатора, следует признать, на наш взгляд, локализацию реакции роста в поверхностном слое ПМЧ. Именно поддержание постоянной концентрации MMA на поверхности частиц обуславливает стационарный участок кинетической кривой. В случае высокой растворяющей способно-

Таблица 2

**Влияние концентрации толуола на коллоидно-химические свойства дисперсий
ПММА в октане
([MMA]=1,87 моль/л (20 об. %))**

Концентрация толуола, об. %	\overline{D}_w , нм	K_D	$N \cdot 10^{-16}$, л ⁻¹	$M_{\text{ПММА}} \cdot 10^{-6}$	Эффективность прививки, вес. %
0	240	1,20	3,15	1,45	95
5	260	1,33	2,98	1,30	—
10	320	1,49	2,43	1,60	95
15	480	1,71	1,09	1,60	90
20	360	1,40	1,12	1,70	95
30	—	—	—	1,0	90

сти среды, к тому же способствующей образованию крупных частиц, замедление процесса в начальный период вызвано сильным набуханием ПМЧ и, следовательно, высокой скоростью реакции обрыва. По мере роста частиц затрудняется диффузия внутрь их, где происходит «выгорание» мономера. Далее полимеризация протекает в поверхностном слое ПМЧ с постоянной скоростью, при этом поддерживается динамическое равновесие между реакцией роста и диффузией мономера в ПМЧ. В составах с низкой растворяющей способностью среды такой режим устанавливается с самого начала. Противоречащее, на первый взгляд, предложенному объяснению некоторое падение скорости полимеризации при высоких концентрациях MMA и толуола можно объяснить резким уменьшением числа частиц (табл. 1 и 2) вследствие их агрегации, что благоприятствует межчастичному обрыва.

Самостоятельный интерес представляет вопрос о регулировании растворителем полимерной фазы полидисперсности частиц. Наиболее существенное отличие влияния добавок толуола от мономера состоит в экстремальном характере изменения полидисперсности в первом случае и монотонное возрастание — во втором (табл. 1 и 2). Это свидетельствует о следующем: несмотря на высокую эффективность прививки ПДМА на частицах ПММА (табл. 2), в ходе полимеризации происходит агрегация полужидких ПМЧ. При содержании толуола 20% этот процесс достигает наибольшей завершенности (рис. 5), а при меньших концентрациях растворителя агрегация проходит неполно. Последние результаты дают инструмент для регулирования дисперсности и открывают перспективы для получения неводных дисперсий с крупными частицами относительно однородного распределения.

Результаты проведенных экспериментов позволяют интерпретировать полученные кинетические зависимости в неразрывной связи с коллоидно-химическими свойствами органодисперсий, привлекая представления о поверхностном слое частиц как о месте протекания реакции роста и обрыва. Установленный характер влияния содержания мономера и растворителя на процесс дисперсионной полимеризации дает возможность регулировать в широких пределах как дисперсность получаемых продуктов, так и кинетику реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Неппер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. М., 1986. 487 с.
2. Уолбридж Дж // Дисперсионная полимеризация в органических средах/Под ред. Барретта К. Е. Дж. Л., 1979. С. 55.
3. Голубев С. В., Тихонова З. А., Семчиков Ю. Д. // Тез. докл. VIII конф. по коллоидной химии и физ.-хим. механике. Ташкент, 1983. С. 65.
4. Голубев С. В., Тихонова З. А., Семчиков Ю. Д., Трубина И. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2393.
5. Елисеева В. И. Полимерные дисперсии. М., 1980. 296 с.
6. Голубев С. В., Мамаева А. В., Тихонова З. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1848.
7. Dawkins J. V., Taylor G., Baker S. P., Collet P. W. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1980. V. 21. № 2. P. 288.
8. Dawkins J. V., Taylor G. // Polymer. 1979. V. 20. № 5. P. 599.

9. Славникук Н. Н., Семчиков Ю. Д., Рябов А. В., Борт Д. Н. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 8. С. 1756.
10. Голубев А. А., Рябов А. В., Беляева Е. Л. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 11. С. 2426.
11. Павлюченко В. Н., Иванчев С. С. // Acta Polymerica. 1983. В. 34. № 9. С. 521.
12. Friis N., Hamielec A. E. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1974. V. 12. № 2. Р. 251.

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

Поступила в редакцию
18.01.89

S. V. Golubev, Z. A. Tikhonova, Ye. I. Shulakova

EFFECT OF THE DISSOLVING CAPACITY
OF A MEDIUM ON ULTRASOUND SYNTHESIS AND PROPERTIES
OF ORGANODISPERSIONS OF POLYMETHYL METHACRYLATE

S u m m a r y

Sterically stabilized organodispersions of PMMA have been synthesized by dispersion polymerization method using ultrasound with various concentrations of a monomer and of toluene solvent. An increase of the dissolving capacity of a medium is shown to result in increasing of the particles diameter and in the transition of the unimodal particles distribution to the bimodal one. On the basis of kinetic, electron-microscopic data and data on the determination of grafting efficiency the aggregation of particles at high dissolving capacity of a medium and noneffective dispersing action of ultrasound is concluded. The principal possibility of obtaining of greater polymer particles relatively to homogeneous distribution is shown. The experimental results permit to assume the localization of the chain propagation reaction in the surface layer of particles.