ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1995, том 37, № 5, с. 861 - 864

УДК 541.64:547.538.141

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ИНИЦИИРОВАННОЙ *трис*-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОМ МАРГАНЦА(III), В СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ТВИНАМИ ЭМУЛЬСИЯХ

© 1995 г. **Аль-Садик Альмусрати, И. Н. Кириченко, П. А. Иванченко**

Одесский государственный университет им. И.И. Мечникова
270000 Одесса, ул. Петра Великого, 2

Поступила в редакцию 19.04.94 г.

Изучена кинетика полимеризации стирола и метилметакрилата, инициированная *трис*-ацетилацетонатом марганца(III), в эмульсиях, стабилизированных оксиэтилированными эфирами ангидросорбита и жирных кислот в температурном диапазоне 293 - 333 K. Установлена экстремальная зависимость скорости полимеризации от температуры в присутствии твина-40, обусловленная изменением структуры и размеров мицелл. Показано, что полимеризация протекает либо в капельной дисперсии мономера, либо в адсорбционных слоях эмульгатора, проходя через стадию коллоидного растворения мономера. При осуществлении процесса полимеризации в капельной дисперсии образуются тонкодисперсные полимерные порошки с размером частиц 20 - 170 мкм.

Многочисленные преимущества процесса эмульсионной полимеризации непредельных соединений, инициируемого хелатами марганца(III) [1, 2], обусловливают необходимость получения сведений о кинетических и топохимических особенностях его протекания в присутствии коллоидных ПАВ различной природы. Отсутствие сведений такого рода для неионогенных ПАВ послужило основой проведения в настоящей работе исследования кинетики полимеризации стирола и метилметакрилата при использовании ряда оксиэтилированных эфиров ангидросорбита и высших жирных кислот (твины 20, 21, 40, 60, 61, 65, 81 и 85). Эти ПАВ синтезированы и очищены фирмой "Шукарт" (ФРГ) и представляют собой индивидуальные вещества [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистку мономеров проводили по стандартным методикам. Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом; расчет скорости процесса производили на стационарных участках кривых зависимости конверсии мономера от времени.

Оптическая постоянная раствора (постоянная Дебая), величина которой определяется при длине волны проходящего света λ_0 показателем преломления растворителя и инкрементом показателя преломления раствора, вычислялась по формуле

$$H = 4\pi^2 n_0^2 \lambda_0^{-4} N_A^{-1} \left(\frac{dn}{dc}\right)^2.$$

Измерение показателя преломления исследуемого раствора проводили на рефрактометре ИРФ-23 с использованием спектральной линии натрия (λ_D = 589.3 нм). Термостатирование осуществляли циркуляционным термостатом с точностью ±0.1°C.

Для измерения инкремента показателя преломления использовали растворы твина-40 с концентрациями 0.0025 - 0.08 г/мл, содержащие 1% этилбензола или 1% метилового эфира изомасляной кислоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические исследования, проведенные в температурном интервале 293 - 333 K при различных концентрациях эмульгатора и *трис*-ацетилацетоната марганца(III) (**ТАМ**), показали, что оба мономера полимеризуются со скоростью, характерной для эмульсионной полимеризации лишь в присутствии твина-40 (полиоксиэтилен (20) сорбитан монопальмитат). Протекание полимеризации этих мономеров в присутствии других твинов наблюдается лишь начиная с температуры 313 K. Скорость процесса при этом значительно ниже, чем в случае твина-40.

Наблюдаемый эффект, на наш взгляд, является подтверждением того факта, что при использовании в качестве эмульгаторов неионогенных ПАВ вопрос об оптимальной дисперсности мицелл играет чрезвычайно важную роль [4, 5].

Гидрофильно-липофильный баланс (**ГЛБ**) использованных твинов изменяется в пределах от 9.6 у твина-61 до 16.7 у твина-20. Следовательно, их мицеллярные массы меняются в широком диапазоне. Таким образом, полученные данные можно

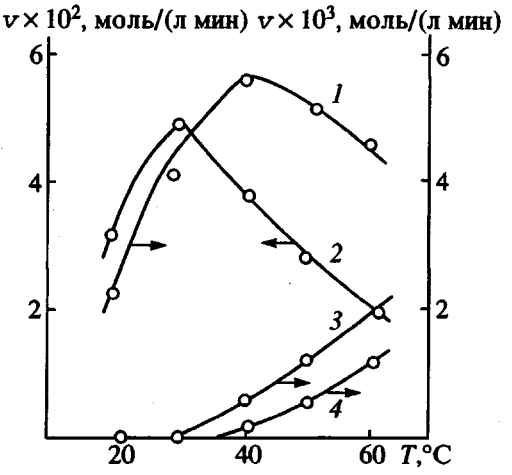

Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации от температуры. *1* – ММА, твин-40; *2* – стирол, твин-40; *3* – ММА, другие твины; *4* – стирол, другие твины.

объяснить, исходя из положения о существовании определенного оптимума в размерах мицелл, при котором полимеризационный процесс протекает через стадию коллоидного растворения мономера в мицеллах эмульгатора. Доводом в пользу предположения о том, что при использовании исследованных твинов (кроме твина-40) полимеризация осуществляется в капельной дисперсии, является то обстоятельство, что в их присутствии процесс протекает с практически одинаковой скоростью независимо от природы твина. Следовательно, в этих системах неионогенный ПАВ выполняет лишь роль диспергатора эмульсии. Подтверждением тому является характер зависимости скорости полимеризации от температуры, представленный на рис. 1. Полимеризацию проводили при концентрации эмульгатора 1% в расчете на водную фазу, твина – 0.01 моль/л и при соотношении фаз мономер : вода = 1 : 9.

Как видно из рис. 1, при использовании ряда исследованных твинов (кроме твина-40) скорость полимеризации в температурном диапазоне 313 - 333 K возрастает при увеличении температуры, однако ее значение существенно меньше, чем при применении твина-40.

Скорости полимеризации стирола и метилметакрилата в блоке и в эмульсии

T, K	$v_{ММА}$, %/мин		$v_{стирол}$, %/мин	
	в блоке	в эмульсии	в блоке	в эмульсии
313	0.06	0.07	0.02	0.03
323	0.10	0.12	0.07	0.06
333	0.21	0.20	0.13	0.12

То обстоятельство, что ТАМ может выступать в качестве как масло-, так и водорастворимого инициатора, позволило нам провести сопоставление скорости полимеризации стирола и метилметакрилата в блоке и в эмульсии при применении ТАМ.

Данные, приведенные в таблице, показывают, что значения скорости процесса в присутствии используемых твинов, за исключением твина-40, совпадают со скоростями блочной полимеризации стирола и метилметакрилата при концентрации ТАМ, равной 0.01 моль/л.

Из рис. 1 также следует, что при использовании твина-40 зависимость скорости полимеризации от температуры носит сложный характер. В интервале 293 - 333 K наблюдается резкое увеличение скорости полимеризации и прохождение ее через максимум.

Повышение температуры ведет к дегидратации полиоксиэтиленовых цепей и тем самым к уменьшению величины полярной части твина-40. Это может вызвать не только изменение размеров и структуры мицелл, но и значительное уменьшение растворимости неионогенного ПАВ в воде вплоть до его выделения из раствора.

Проведенное нами определение температуры помутнения водного раствора твина-40, выполненное по стандартной методике [6], показало, что она находится вблизи 50°C, т.е. при температуре более высокой, чем наблюдаемые максимумы.

Известно [7], что достижение температуры помутнения зависит от природы веществ, введенных в водные растворы неионогенных ПАВ, которые могут диффундировать вовнутрь мицелл и изменять их структуру, или, будучи растворенными в водной фазе, изменять среду, окружающую мицеллы. До сих пор еще не совсем ясна связь между строением солюбилизата и его влиянием на точку помутнения. Это связано с возможностью различного способа включения его в мицеллы. Несомненным, однако, является тот факт, что присутствие солюбилизата приводит к изменению структуры мицелл и чисел агрегации вплоть до выделения неионогенного ПАВ в виде фазы [8].

В нашем случае роль солюбилизата выполняет ТАМ и соответствующий мономер. Подтверждением того факта, что максимумы на кривой зависимости скорости полимеризации от температуры обусловлены эффектом перестройки мицелл, являются данные, представленные на рис. 2. Они отражают зависимость значений констант Дебая H, вычисленных для водных растворов твина-40 в присутствии добавок ТАМ и этилбензола или метилового эфира изомасляной кислоты, моделирующих стирол и метилметакрилат соответственно, от температуры.

Известно, что с приближением к температуре помутнения число мицелл уменьшается, а степень агрегации увеличивается, т.е. происходят определенные структурные изменения. При температурах, превышающих ее, мицеллы в системе практически отсутствуют.

В качестве величины, численное значение которой существенно зависит от формы и размеров мицелл, существующих в растворе, и изменяется не только при исчезновении мицелл, но и при их перестройке, нами была выбрана константа Дебая.

Полученные данные, как следует из рис. 2, свидетельствуют о том, что в исследованных системах в интервале 30 - 45°C происходят явления, связанные с изменением структуры и размеров мицелл.

Таким образом, при условии мицеллярного механизма протекания полимеризации в исследуемой системе наличие максимума на кривой, выражающей зависимость скорости полимеризации от температуры, обусловлено коллоидными эффектами.

Результаты исследования влияния концентрации твина-40 на кинетику полимеризации стирола и метилметакрилата при 313 K, представленные на рис. 3, показывают, что скорость процесса возрастает при увеличении концентрации эмульгатора до 3%, а затем не зависит от его концентрации. Достижение предельной величины скорости может быть связано как с исчерпанием инициатора, так и с образованием полимолекулярных слоев на поверхности полимерно-мономерных частиц, и хорошо согласуется с литературными данными [9].

Путем построения логарифмических анаморфоз $\ln v_п = f(\ln c_{эм})$ определен порядок реакции по твину-40 (в диапазоне концентраций 0 - 3%). Он оказался равным 0.95 для метилметакрилата и 1.10 для стирола. При оценке полученных значений необходимо учитывать, что их величина связана с относительно высокой растворимостью твина-40 в используемых мономерах и с тем, что определенное влияние на характер наблюдаемой зависимости скорости полимеризации от концентрации эмульгатора может оказывать возможность участия твина-40 в процессе ускорения распада ТАМ. В литературе имеются сведения об одновременном взаимодействии кислородного атома оксиэтиленовой группы с центральным атомом и с хелатным кольцом ТАМ, обнаруженном методами оптической и ЭПР-спектроскопии [10].

Результаты исследования влияния концентрации ТАМ на скорость процесса представлены на рис. 4. Кривая *1* характеризует полимеризацию метилметакрилата при 303 K и концентрации твина-40, равной 2%, а кривая *2* – стирола при 323 K и той же концентрации твина-40. Полученные результаты показывают, что при изменении концентрации ТАМ в интервале 0.0025 - 0.07 моль/л скорость полимеризации проходит через максимум. Наблюдаемый характер зависимости является, по нашему

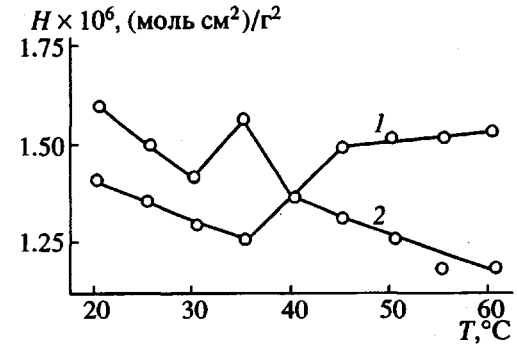

Рис. 2. Зависимость константы Дебая от температуры для водного раствора твина-40 и ТАМ в присутствии метилового эфира изомасляной кислоты (*1*) и этилбензола (*2*).

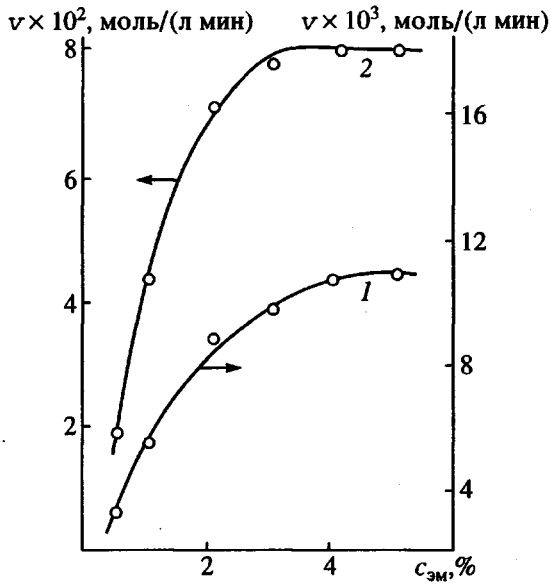

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации стирола (*1*) и метилметакрилата (*2*) от концентрации твина-40.

мнению, результатом взаимного влияния двух основных факторов: повышение концентрации инициатора выше определенной концентрации приводит к увеличению вероятности протекания реакции обрыва растущих цепей на первичных радикалах в зоне адсорбционных слоев и к накоплению в системе продуктов интенсивного распада ТАМ, которые могут ингибировать процесс полимеризации.

Что касается зависимости скорости полимеризации стирола от концентрации ТАМ, то она имеет тот же характер при температуре 323 K и выше. При более низкой температуре в этой системе наблюдается повышение скорости процесса по мере роста концентрации инициатора до 0.025 моль/л и ее постоянство при более высоких концентрациях.

Определение порядка реакции по инициатору на основании логарифмических анаморфоз $\ln v_п = f(\ln c_{ТАМ})$ показало, что в случае стирола он равен

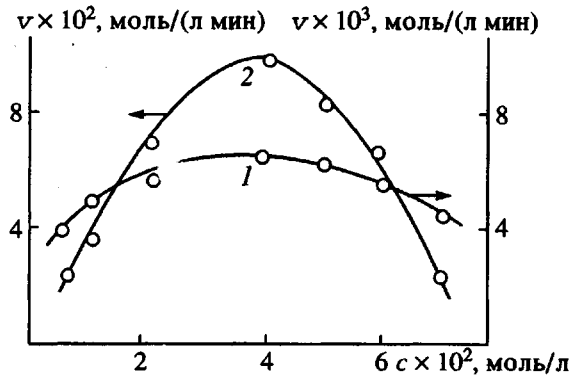

Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации стирола (*1*) и метилметакрилата (*2*) от концентрации ТАМ.

в среднем 0.20 и в случае метилметакрилата 0.4.

Учитывая полученные значения кинетических параметров исследуемого процесса и принимая во внимание тот факт, что ТАМ выступает в качестве водорастворимого инициатора [11], можно сделать следующий вывод.

Кинетическое уравнение, описывающее полимеризацию стирола и метилметакрилата, инициируемую ТАМ, в эмульсии, стабилизированной твином-40, соответствует теории Медведева [12] для случая, когда первичные радикалы образуются в водной фазе. При этом часть из них рекомбинирует в водной фазе, часть поглощается адсорбционными слоями.

Описанные выше различия в кинетике полимеризации, протекающей при использовании твинов различного строения, находят свое отражение в дисперсности образующихся частиц. Проведенные исследования показали, что в эмульсиях, стабилизированных твином-40, образуются латексы с размером частиц 40 - 150 нм. Определение размера частиц проводилось турбодиметрическим методом и базировалось на зависимости оптической плотности раствора латекса от длины волны проходящего света [13].

Проведение полимеризации в присутствии остальных твинов способствует образованию самооседающих полимерных дисперсий, средний размер частиц которых в зависимости от используемого твина и условий проведения процесса изменяется в пределах от 20 до 170 мкм. Определение дисперсности в этих случаях проводилось с помощью седиментационного анализа с использованием аналитического метода расчета [14]. Следует отметить, что дисперсии с наиболее крупными частицами образуются в присутствии твинов 61, 65, 81 и 85, обладающих меньшими в использованном ряду ПАВ числами ГЛБ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Николаев А.Ф., Белогородская К.В., Евстафьева Г.М.* // Журн. прикл. химии. 1978. Т. 51. № 11. С. 2538.
2. *Ржехина Е.К., Белогородская К.В., Беляев В.М., Юликова О.А.* // Журн. прикл. химии. 1991. Т. 64. № 1. С. 211.
3. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества / Под ред. Абрамзона А.А., Щукина Е.Д. Л.: Химия, 1984.
4. Успехи коллоидной химии / Под ред. Ребиндера П.А., Фукса Г.И. М.: Наука, 1973.
5. *Иванова Н.Я., Юрженко А.И.* // Коллоид. журн. 1960. Т. 22. № 1. С. 37.
6. Коллоидная химия латексов и поверхностно-активных веществ / Под ред. Неймана Р.Ж. М.: Высшая школа, 1972.
7. *Maclay W.* // J. Coll. Sci. 1960. V. 11. P. 272.
8. *Ferguson L.* // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 5588.
9. *Елисеева В.И., Иванчев С.С., Кучанов С.И., Лебедев А.В.* // Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. М.: Химия, 1976.
10. *Низельский Ю.Н., Липатова Т.Э., Ищенко С.С.* // Укр. хим. журн. 1980. Т. 46. № 2. С. 181.
11. *Аль Садик Альмусрати, Кириченко И.Н., Иванченко П.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 8. С. 1395.
12. *Medvedev S.S.* // Intern. Symp. on Macromolecular Chemistry. New York: Pergamon Press, 1959. P. 174.
13. *Слоним Н.Я.* // Оптика и спектроскопия. 1960. Т. 8. № 98. С. 243.
14. *Цюрупа Н.Н.* Практикум по коллоидной химии. М.: Высшая школа, 1963.

Features of Styrene and Methyl Methacrylate Polymerization Initiated by Manganese(III) Tris-Acetylacetonate in Tween-Stabilized Emulsions

Al Sadik Almusrati, I. N. Kirichenko, and P. A. Ivanchenko

Mechnikov State University of Odessa
ul. Petra Velikogo 2, Odessa, 270000 Ukraine

Abstract – The kinetics of styrene and methyl methacrylate polymerization initiated by manganese(III) tris-acetylacetonate in emulsions stabilized by oxyethylated esters of anhydrosorbite and fatty acids was studied in the range of 293 - 333 K. The rate of polymerization exhibits a nonmonotonic temperature dependence in the presence of Tween-40, which is caused by changes in the structure and dimensions of micelles. The polymerization occurs either in droplets of monomer dispersion or in adsorbed layers of emulsifier, and passes through a stage of colloidal dissolution of monomers. Polymerization in the droplets of monomer dispersion leads to the formation of finely dispersed polymer powders with particle sizes ranging from 20 to 170 μm.