

**Полимеризация малорастворимых в воде мономеров в присутствии
оксиэтилированного полиалкиленгликоля Лапрола 6003 –
оксиэтилированного продукта алкоголятной сополимеризации
окси пропилена с глицерином**

**Polymerization of poorly water-soluble monomers in the presence
of ethoxylated polyalkylene glycol Laprol 6003, an ethoxylated product
of alcoholate copolymerization of propylene oxide with glycerol**

*И.А. ГРИЦКОВА¹, И.Д. КОВТУН¹, В.И. ГОМЗЯК¹, Е.В. МИЛУШКОВА¹, С.А. ГУСЕВ²,
Е.С. КЛЮЖИН³, М. ХАДДАЖ¹, Г.А. РОМАНЕНКО¹, С.М. ЛЕВАЧЕВ⁴,
Е.В. БЕЛЕНКО¹, С.Н. ЧВАЛУН¹*

*I.A. GRITSKOVA¹, I.D. KOVTUN¹, V.I. GOMZYAK¹, E.V. MILUSHKOVA¹, S.A. GUSEV²,
E.S. KLYUZHIN³, M. KHADDAZH¹, G.A. ROMANENKO¹, S.M. LEVACHEV⁴,
E.V. BELENKO¹, S.N. CHVALUN¹*

¹ МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

² Федеральный научно-клинический центр физико-химической медицины федерального медико-биологического агентства, Москва, Россия

³ Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом,
г. Дзержинск Нижегородской обл., Россия

⁴ МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

¹ MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russia

² Federal Research and Clinical Center of Physical-Chemical Medicine of Federal Medical Biological Agency, Moscow, Russia

³ V.A. Kargin Polymer Chemistry and Technology Research Institute with a pilot-production plant, Nizhni Novgorod Region, Dzerzhinsk, Russia

⁴ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

vgomzyak@gmail.com

В работе показана общность кинетических закономерностей полимеризации виниловых мономеров в присутствии Лапрола 6003, независимо от степени растворимости мономеров в воде. Предполагается, что эта особенность полимеризации обусловлена формированием полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) по одному механизму – из микрокапель мономера. Межфазный адсорбционный слой ПМЧ, основное место протекания полимеризации, образуется из ПАВ, адсорбированного из объема мономерной фазы, и полимера, образованного в адсорбционном слое при иницировании полимеризации. Образование сложных структур в межфазном адсорбционном слое частиц, несовместимость ПАВ и образующегося полимера, а также высокая вязкость обуславливают формирование прочного межфазного слоя, обеспечивающего устойчивость полимерных суспензий с ранних стадий полимеризации.

Ключевые слова: полистирол, полиметилметакрилат, гетерофазная полимеризация, полимерные суспензии, поверхностно-активные вещества.

The paper shows the similarity of kinetic regularities of vinyl monomers polymerization in the presence of Laprol 6003, regardless of the degree of solubility of the monomers in water. It is assumed that this feature of polymerization is due to the same mechanism of formation of polymer-monomer particles (PMP) – from monomer microdroplets. The interfacial adsorption layer of PMPs, the main site of polymerization, is formed from a surfactant adsorbed from the bulk of the monomer phase and a polymer formed in the adsorption layer upon initiation of polymerization. The formation of complex structures in the interfacial adsorption layer of particles, the incompatibility of the surfactant and the resulting polymer, and high viscosity cause the formation of a strong interfacial layer that ensures the stability of polymer suspensions from the early stages of polymerization.

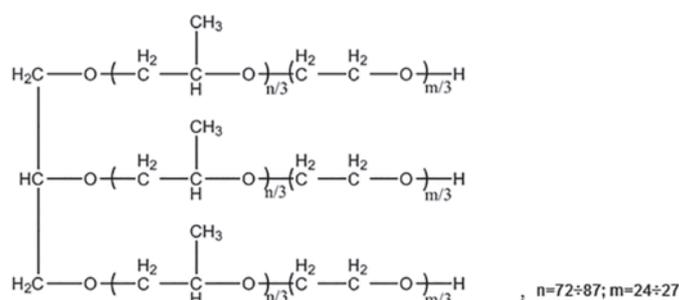
Keywords: polystyrene, poly(methyl methacrylate), heterophase polymerization, polymer suspensions, surfactants

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-5-6-25-31

Введение

Лапрол представляет собой продукт, получаемый анионной полимеризацией окиси пропилена с глицерином с последующим оксиэтированием и образованием блок-сополимера.

В отличие от оксиэтилированных ПАВ другого строения, этот блок-сополимер не имеет ярко выраженной гидрофобной и гидрофильной части. В этом случае на границе углеводород/водная фаза молекулы ПАВ могут располагаться вдоль поверхности с ориентацией оксиэтильных и полярных групп модифицированного глицерина в водную фазу, а гидрофобных групп сополимера – в моно-



мерную фазу. Расположенная на поверхности частиц извилистая структура ПАВ вместе с полимером высокой молекулярной массы, образованным при иницировании полимеризации персульфатом калия, должна формировать прочные адсорбционные слои.

Цель работы состояла в изучении гетерофазной полимеризации виниловых мономеров в присутствии полиалкиленгликоля, Лапрола 6003, для выяснения возможности синтеза полимерных суспензий с узким распределением по размерам с высоким содержанием полимера.

Ранее было показано, что гетерофазная полимеризация стирола и метилметакрилата в присутствии нерастворимых в воде ПАВ при условии образования в их присутствии прямых эмульсий типа «масло в воде» принципиально отличается от процессов, проводимых в аналогичных условиях в присутствии растворимых в воде ПАВ [1–3].

В первую очередь отличается механизм формирования полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) (из капель мономера) и межфазного адсорбционного слоя на поверхности [5]. Высокая прочность межфазных адсорбционных слоев на поверхности ПМЧ позволила обеспечить их устойчивость, исключить коалесценцию ПМЧ на различных стадиях полимеризации и создать условия для формирования узкого распределения частиц по размерам при концентрациях много меньших, чем при использовании водорастворимых ПАВ [4, 6].

Лапролы отличаются от оксиэтилированных блок-сополимеров этиленоксида и пропиленоксида, плюроников строением гидрофобной части молекулы, которая представляет собой сополимер окиси пропилена с глицерином, а гидрофильная часть этого блок-сополимера – полиоксиэтилен с длинами цепей в интервале 8–9 звеньев.

Экспериментальная часть

Стирол, метилметакрилат и бутилметакрилат фирмы Acros Organics с содержанием основного вещества 99,0% очищали от стабилизатора перегонкой в вакууме и использовали фракции: стирол с температурой кипения 41 °С (10 мм.рт.ст), $d_4^{20} = 0,906$ г/см³, $n_D^{20} = 1,5450$; метилметакрилат с температурой кипения 33 °С (55 мм.рт.ст), $d_4^{20} = 0,936$ г/см³, $n_D^{20} = 1,413$; бутилметакрилат с температурой кипения 63 °С (40 мм.рт.ст), $d_4^{20} = 0,895$ г/см³, $n_D^{20} = 1,4240$. Персульфат калия (ПСК) фирмы Sigma-Aldrich с содержанием основного вещества 99,9% и толуол квалификации «х.ч.» применяли без дополнительной очистки. В работе использовали Лапрол 6003, продукт фирмы ПАО «Нижнекамскнефтехим», который имеет следующие характеристики: молекулярная масса 6000 г/моль, $d_4^{20} = 0,869$ г/см³, $n_D^{20} = 1,4550$.

Исследования кинетики полимеризации стирола и метилметакрилата проводили dilatометрическим методом при температурах 70–90 °С для стирола, 60–80 °С – для метилметакрилата и 80 °С – для бутилметакрилата [7].

Размер частиц полимерных суспензий определяли методом фотонной корреляционной спектроскопии на анализаторе частиц Zetasizer Nano ZS фирмы Malvern (Великобритания) [8].

Микрофотографии полимерных частиц были получены на электронном сканирующем микроскопе S-570 фирмы Hitachi (Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ. Подготовку образцов проводили путем нанесения водной суспензии частиц с концентрацией 0,1% мас. на металлический столик, сушки образцов в течение суток и нанесения платино-палладиевого слоя толщиной 100 Å на приборе Eiko IB-3 (Япония).

Межфазное и поверхностное натяжение растворов ПАВ измеряли с помощью полуавтоматического цифрового тензиометра K9 фирмы Krüss (Германия). Погрешность измерения составляет менее 1%.

Формирование и исследование свойств ленгмюровских пленок проводили с использованием системы Ленгмюра Minitrough Extended (KSV, Финляндия), установленной под защитным колпаком на основании с поддержкой активной виброзащиты (Accurion, Германия), при сжатии между подвижными барьерами со скоростью 15 см²/мин. В качестве субфазы была использована деминерализованная вода, очищенная с помощью Milli-Q Integral Water Purification System (Millipore, США) с удельным сопротивлением 18,2 МОм·см (при 25 °С). Субфазу термостатировали при 50 °С. В

качестве растворителя использовали изопропанол двойной перегонки. Поверхностное давление измеряли с точностью 0,1 мН/м по методу Вильгельми при помощи шероховатой платиновой пластинки. Поверхностный потенциал измеряли по методу вибрирующего электрода при помощи датчика SPOT (KSV, Финляндия) с точностью 1 мВ. Морфология ленгмюровских пленок непосредственно на поверхности воды была визуализирована при помощи брюстеровского микроскопа BAM300 (KSV, Финляндия).

Результаты и их обсуждение

Исследования были начаты с изучения коллоидно-химических свойств Лапрола и свойств полимерных суспензий, полученных в его присутствии (размеров частиц и их распределения по диаметрам в ходе полимеризации).

Коллоидно-химические свойства Лапрола были рассчитаны по изотерме межфазного натяжения на границе толуольный раствор лапрола/вода. Величина межфазного натяжения $\sigma_{1,2}$ составила 11,5 мН/м, поверхностная активность $G = 21,3$ мН·м²/моль, максимальная адсорбция $\Gamma_{\text{макс}} = 7,79 \cdot 10^{-6}$ моль/м², толщина межфазного адсорбционного слоя $\delta = 54 \cdot 10^{-9}$ м. Для определения структуры пленки, сформированной на границе раздела фаз, были проведены исследования нанесенного слоя Лапрола методом Ленгмюра. Были получены изотермы двумерного давления 2D-пленки ПАВ, сформированной на поверхности водной субфазы (рис. 1), и микрофотографии пленок под углом Брюстера (рис. 2).

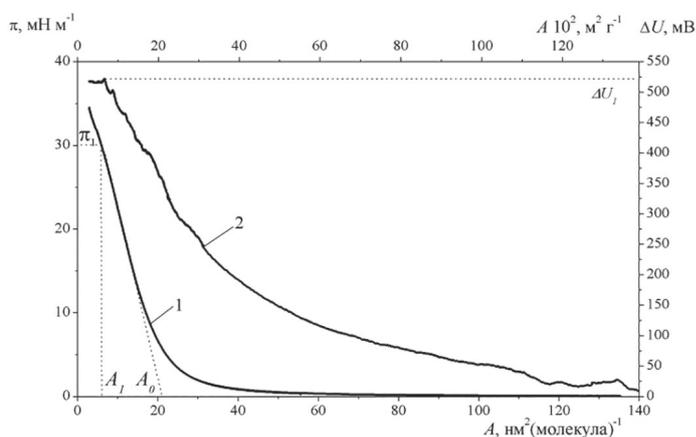


Рис. 1. $\pi - A$ (1) и $\Delta U - A$ (2) изотермы ленгмюровской пленки Лапрола 6003, сформированной на поверхности водной субфазы. $T = 20^\circ\text{C}$.

При большой площади, приходящейся на одну молекулу ПАВ на поверхности водной субфазы ($A_0 \geq 20 \pm 1$ нм²/молекулу), и значениях π , близких к 0, обнаружены кластерные структуры молекул ПАВ на межфазной поверхности (рис. 2). Такое поведение системы подчеркивает высокую склонность молекул данного ПАВ к агрегации в тонкой пленке. При сжатии пленки, т.е. уменьшении площади, приходящейся на молекулу, наблюдается монотонный рост поверхностного давления. Изменение двумерного давления сопровождается монотонным ростом величины поверхностного потенциала. Величина поверхностного давления характеризует величину дипольного момента, возникающего при ориентации молекул ПАВ в межфазном слое. Величина ΔU определяется как величиной дипольного момента индивидуальной полярной группы молекулы ПАВ, их концентрацией на поверхности субфазы, так и их ориентацией относительно границы раздела фаз. Монотонный рост величины ΔU во всем интервале сжатия тонкой пленки указывает на неизменность ориентации молекул ПАВ на межфазной границе и определяется повышением их поверхностной концентрации. Причем величина ΔU является более чувствительной к изменению поверхностной концентрации ПАВ, чем двумерное давление, что находит отражение в том, что рост поверхностного потенциала начинается задолго до начала повышения π .

В области сжатия поверхностной пленки, характеризующейся ростом двумерного давления, фиксируется увеличение площади и контрастности кластерных структур, обнаруженных под углом Брюстера (рис. 26). Данная закономерность сохраняется вплоть до достижения коллапса тонкой пленки, происходящего при $\pi_1 = 30 \pm 2$ мН·м⁻¹, и площади, приходящейся на молекулу, равной $A_1 = 6 \pm 0,2$ нм²/молекулу (рис. 2).

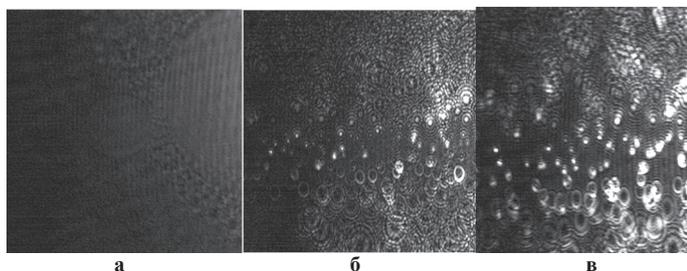


Рис. 2. Микрофотографии под углом Брюстера монослоя Лапрола 6003, сформированного на поверхности водной субфазы при $T = 20^\circ\text{C}$ при сжатии до $\pi = 0,64 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$ (а), $\pi = 16,5 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$ (б), $\pi = 32 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$ (в). Размер микрофотографий $200 \times 200 \text{ мкм}$.

Полученные результаты показывают высокую поверхностную активность Лапрола 6003 на границе вода/воздух, сопровождающуюся процессом агрегации молекул в тонкой пленке. Максимальное снижение двумерного давления в этом случае составляет 32 мН/м .

Таким образом, полученные результаты позволяют думать, что Лапрол образует на межфазной границе молекулярно неоднородные пленки, структура которых может быть представлена в виде чередующихся участков мономолекулярных слоев и более толстых (полислойных) кластерных структур. Увеличение концентрации ПАВ на поверхности раздела фаз должно приводить к повышению числа кластеров молекул ПАВ и их доли в общей площади пленки.

Кинетические закономерности полимеризации мономеров (стирола, бутилметакрилата и метилметакрилата) в присутствии Лапрола изучали при различном объемном соотношении мономера/вода. В качестве инициатора использовали персульфат калия (ПСК).

Исследовали влияние степени конверсии мономера, объемного соотношения мономер/водная фаза, температуры процесса, концентрации инициатора и ПАВ на устойчивость суспензий, диаметр полимерных микросфер и их распределение по размерам. На основании этих данных предполагали сформулировать условия синтеза устойчивых полимерных суспензий различной природы с узким распределением частиц по размерам и разным диаметром.

Исследования были начаты с изучения изменения размеров полимерных частиц в процессе полимеризации (табл. 1–3).

Таблица 1. Изменение диаметра частиц, полученных при полимеризации стирола в присутствии Лапрола 6003, в процессе полимеризации. Объемное соотношение стирольный раствор Лапрола/вода 1:9 соответственно, температура полимеризации 80°C , концентрация ПСК и ПАВ 1,0% мас. в расчете на мономер.

Конверсия стирола, %	Средний диаметр частиц, d , мкм	Коэффициент полидисперсности, D_w/D_n	Коагулюм
5	0,25	1,12	–
8	0,30	1,11	–
12	0,40	1,09	–
20	0,45	1,07	–
30	0,45	1,03	–
100	0,45	1,01	–

Таблица 2. Изменение диаметра частиц, полученных при полимеризации бутилметакрилата в присутствии Лапрола 6003 в процессе полимеризации. Объемное соотношение бутилметакрилатный раствор Лапрола/вода 1:9, температура полимеризации 80°C , концентрация ПСК и ПАВ – 1,0% мас. в расчете на мономер.

Конверсия бутилметакрилата, %	Средний диаметр частиц, d , мкм	Коэффициент полидисперсности, D_w/D_n	Коагулюм
5	0,25	1,05	–
10	0,30	1,05	–
20	0,40	1,04	–
30	0,40	1,04	–
100	0,40	1,03	–

Видно, что значения диаметров частиц близки, и они незначительно возрастают в ходе полимеризации до 20%-ной конверсии мономера, затем практически не изменяются, при этом с самых ранних конверсий мономера полимерные дисперсии характеризуются устойчивостью и узким распределением частиц по размерам.

Таблица 3. Изменение диаметра частиц, полученных при полимеризации метилметакрилата в присутствии Лапрола 6003 в процессе полимеризации. Объемное соотношение метилметакрилатный раствор Лапрола/вода 1:9 соответственно, температура полимеризации 80°C , концентрация ПСК и ПАВ 1,0% мас. в расчете на мономер.

Конверсия метилметакрилата, %	Средний диаметр частиц, d , мкм	Коэффициент полидисперсности, D_w/D_n	Коагулюм
5	0,25	1,05	–
30	0,50	1,04	–
100	0,50	1,04	–

Влияние объемного содержания мономера в эмульсии на кинетические закономерности полимеризации мономеров в присутствии Лапрола 6003 изучали при его концентрации и ПСК, равной 1% мас. в расчете на мономер. Объемные соотношения мономерный раствор Лапрола 6003/вода изменяли в широком интервале значений: от 1:25 до 1:2, соответственно, при сохранении постоянным температуры полимеризации 80°C .

Кривые конверсия–время стирола приведены на рис. 3, а характеристики полистирольных суспензий – в таблице 4.

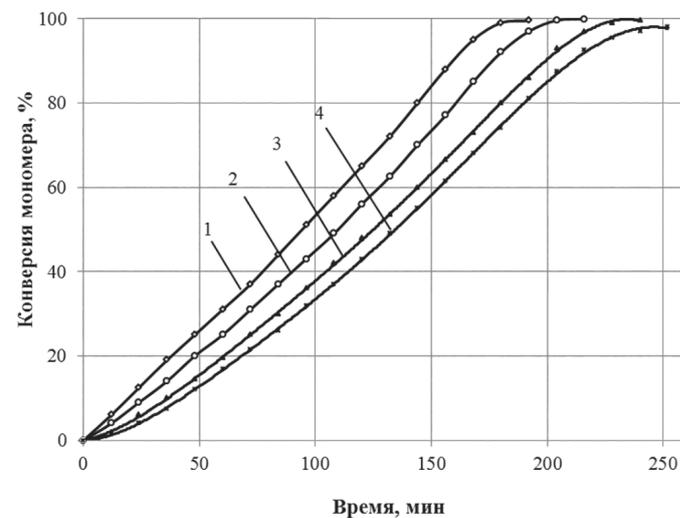


Рис. 3. Кривые конверсия–время, полученные при полимеризации стирола в присутствии Лапрола 6003. $T = 80^\circ\text{C}$, $[\text{ПСК}] = [\text{ПАВ}] = 1,0\%$ мас. в расчете на мономер, объемное соотношение стирольный раствор Лапрола 6003/водная фаза: 1) 1:25, 2) 1:9, 3) 1:6, 4) 1:4.

Полученные полистирольные суспензии характеризовались высокой устойчивостью в процессе полимеризации и узким распределением частиц по диаметрам только до объемного соотношения мономер/водная фаза, равного 1:2.

При повышении концентрации мономера в системе скорость процесса уменьшается, а диаметр частиц увеличивается (от 0,40 до 1,00 мкм) (табл. 4 и рис. 4).

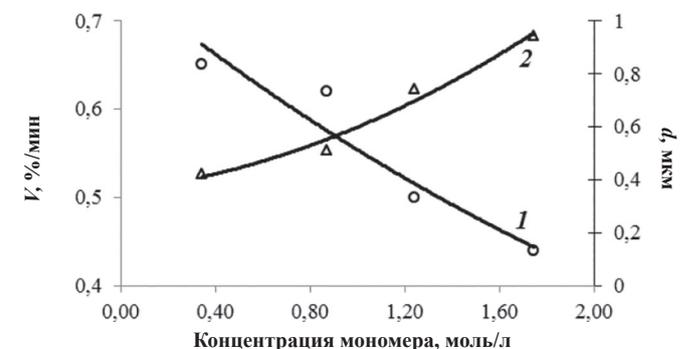


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации стирола (1) и средних размеров полистирольных частиц (2) от объемного соотношения мономерный раствор Лапрола 6003/водная фаза. $T = 80^\circ\text{C}$, $[\text{ПСК}] = [\text{Лапрола 6003}] = 1,0\%$ мас. в расчете на мономер.

Микрофотографии полистирольных микросфер, полученных в присутствии Лапрола 6003 при различном объемном соотношении стирольный раствор Лапрола 6003/вода, и гистограммы их распределения по размерам представлены на рис. 5.

Таблица 4. Характеристики процесса полимеризации и полистирольных суспензий, полученных при различных объемных соотношениях стирольный раствор Лапрола 6003/водная фаза ($T = 80^{\circ}\text{C}$, концентрация ПСК и Лапрола 6003 – 1,0% мас. в расчете на мономер).

Объемное соотношение стирольный раствор ПАВ/вода	Скорость полимеризации,		Средний диаметр частиц, d , мкм	Коэффициент полидисперсности, D_w/D_n	Коагулюм
	V , %/мин	$W \cdot 10^6$, моль/л*с			
1:25	0,65	9,51	0,40	1,01	–
1:9	0,62	8,93	0,50	1,01	–
1:6	0,50	7,32	0,75	1,01	–
1:4	0,44	6,34	1,00	1,01	–
1:2	–	–	–	–	~35%

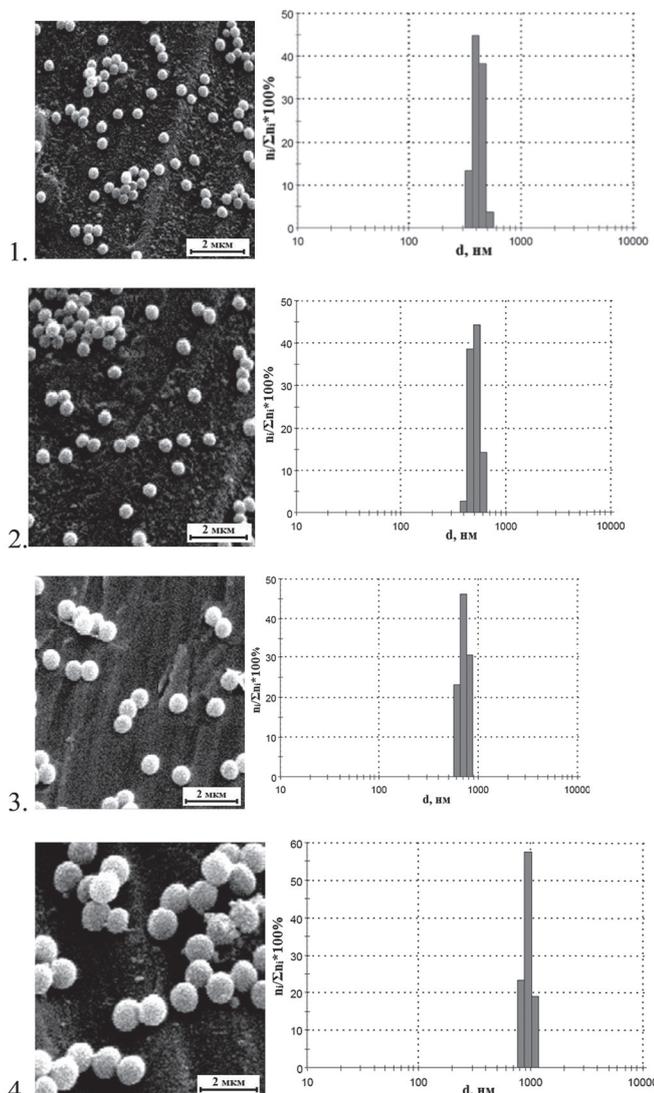


Рис. 5. Микрофотографии и гистограммы распределения полистирольных частиц по размерам, полученных при полимеризации стирола в присутствии Лапрола 6003. $T = 80^{\circ}\text{C}$, концентрация ПСК и Лапрола 6003 1,0% мас. в расчете на мономер, объемное соотношение стирольный раствор Лапрола 6003/вода: 1) 1:25, 2) 1:9, 3) 1:6, 4) 1:4.

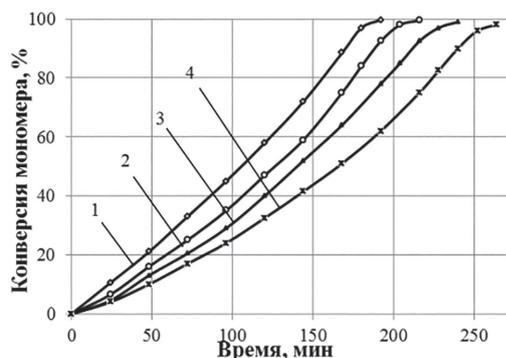


Рис. 6. Кривые конверсия-время, полученные при полимеризации стирола в присутствии Лапрола 6003. Объемное соотношение мономерный раствор Лапрола 6003/водная фаза 1:4, температура полимеризации 80°C , концентрация ПСК 1,0% мас. в расчете на мономер, концентрация Лапрола 6003 (% мас. на мономер): 1 – 1,0%, 2 – 2,0%, 3 – 3,0%, 4 – 4,0%.

Видно, что полистирольные микросферы характеризуются узким распределением по размерам. Средний диаметр частиц с увеличением содержания мономера в исходной эмульсии возрастает и при объемном соотношении мономерный раствор ПАВ/вода, равном 1:4, становится равным ~1 мкм.

Влияние концентрации Лапрола 6003 на полимеризацию и характеристики полистирольных суспензий показаны на рис. 6 и в табл. 5.

Полимеризацию стирола в присутствии различных концентраций Лапрола 6003 проводили при объемном соотношении мономерный раствор ПАВ/водная фаза, равном 1:4 соответственно, температуре полимеризации 80°C , концентрации инициатора (ПСК) 1,0 % мас. в расчете на мономер. Концентрацию ПАВ изменяли в интервале от 1,0 до 4,0% мас. в расчете на мономер.

Полученные результаты показывают, что сохраняются закономерности, наблюдаемые при использовании нерастворимых в воде ПАВ другого строения [3–6]: с увеличением концентрации Лапрола 6003 от 1,0 до 4,0% мас. в расчете на мономер скорость полимеризации уменьшается, а средний диаметр частиц практически не меняется, при этом распределение частиц по диаметрам сохраняется узким (табл. 5).

Таблица 5. Влияние концентрации Лапрола 6003 на скорость полимеризации стирола, диаметр частиц и их распределение по размерам. Объемное соотношение мономер/водная фаза 1:9 соответственно, $T = 80^{\circ}\text{C}$, [ПСК] = 1,0% мас. в расчете на мономер.

$S_{\text{ПАВ}}$, % мас. в расчете на мономер	Скорость полимеризации, V , %/мин	Средний диаметр частиц, d , мкм	Коэффициент полидисперсности, D_w/D_n	Коагулюм
1,0	0,44	1,00	1,01	–
2,0	0,35	1,00	1,02	–
3,0	0,4	1,00	1,02	–
4,0	0,4	1,00	1,07	–

Влияние концентрации инициатора на характеристики полистирольных суспензий, полученных в присутствии Лапрола 6003, показано на рис. 7 и в табл. 6. Полученные результаты соответствуют теоретическим закономерностям радикальной полимеризации: скорость полимеризации прямо пропорциональна, а молекулярная масса полимеров обратно пропорциональна концентрации инициатора в степени 0,5.

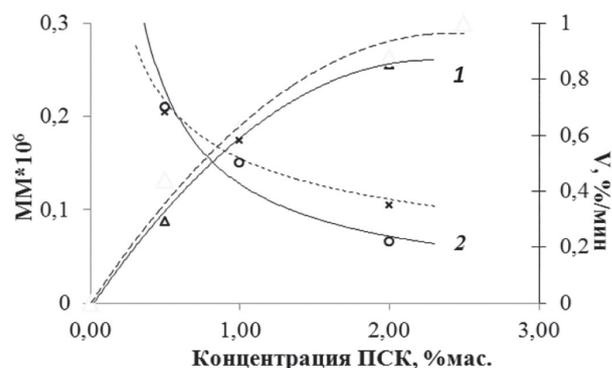


Рис. 7. Зависимость (1) скорости полимеризации (V_p) и (2) молекулярной массы полистирола (ММ) от концентрации инициатора.

Синтезированные полимерные суспензии характеризовались высокой устойчивостью.

Влияние объемного соотношения мономерный раствор ПАВ/водная фаза на кинетические закономерности полимеризации метилметакрилата в присутствии Лапрола 6003 показано на рис. 8–10 и в

Таблица 6. Характеристики процесса полимеризации и полистирольных суспензий, стабилизированных Лапролом 6003, при различных концентрациях инициатора (объемное соотношение мономерный раствор Лапрола 6003/вода 1:9 соответственно, температура полимеризации 80°C, концентрация Лапрола 6003 1,0% мас. в расчете на мономер).

СПАВ, % мас. в расчете на мономер	Скорость полимеризации,		Средний диаметр частиц, d , мкм	Коэффициент полидисперсности, D_w/D_n	Коагулюм
	V , %/мин	$W \cdot 10^6$, моль/л·с			
0,5	0,29	4,21	0,40	1,02	—
1,0	0,62	9,00	0,50	1,01	—
2,0	0,85	12,34	0,50	1,01	—

таблице 7. Полимеризацию метилметакрилата проводили в тех же условиях, что и полимеризацию стирола. Объемное соотношение метилметакрилатный раствор Лапрола 6003/вода изменяли от 1:25 до 1:2.

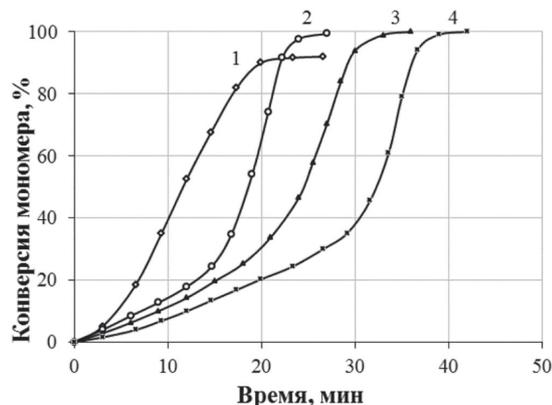


Рис. 8. Кривые конверсия-время, полученные при полимеризации метилметакрилата в присутствии Лапрола 6003. $T = 80^\circ\text{C}$, $[\text{ПСК}] = [\text{ПАВ}] = 1,0\%$ мас. в расчете на мономер, объемное соотношение мономерный раствор Лапрола 6003/водная фаза: 1) 1:25, 2) 1:9, 3) 1:6, 4) 1:4.

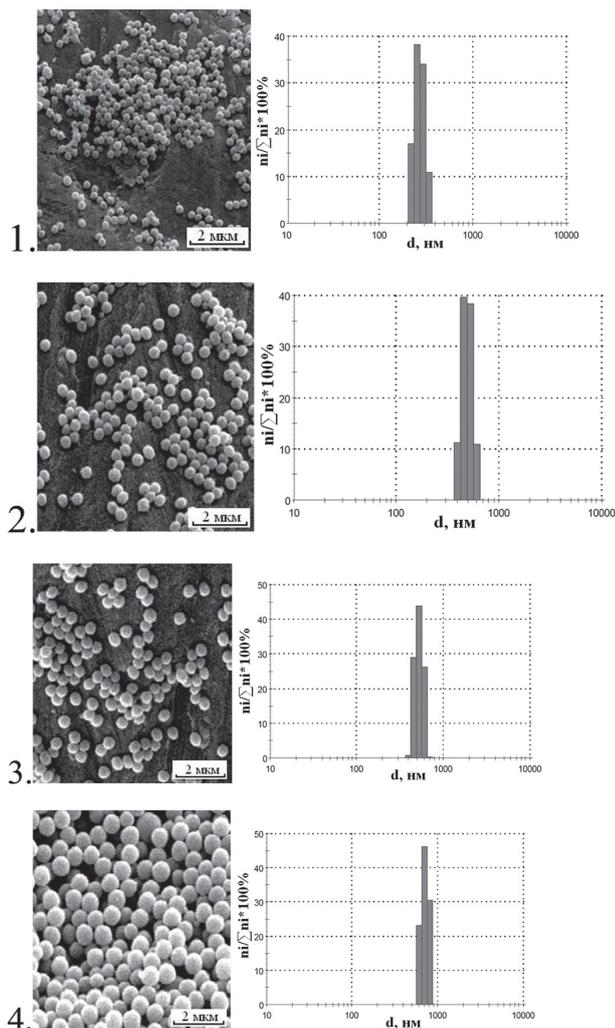


Рис. 9. Микрофотографии частиц, полученных при полимеризации метилметакрилата в присутствии Лапрола 6003, и гистограммы их распределения по размерам. $T = 80^\circ\text{C}$, концентрация ПСК и Лапрола 6003 1,0% мас. в расчете на мономер, объемное соотношение метилметакрилатный раствор Лапрола 6003/вода: 1) 1:20, 2) 1:9, 3) 1:6, 4) 1:4.



Рис. 10. Зависимость скорости полимеризации метилметакрилата (1) и средних размеров полиметилметакрилатных частиц (2) от концентрации мономера.

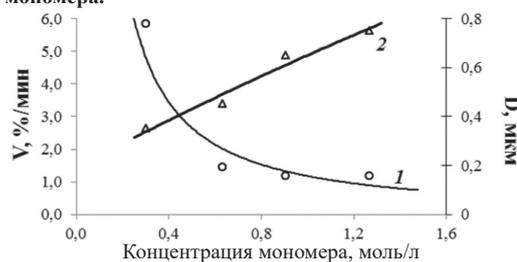


Рис. 11. Зависимость скорости полимеризации бутилметакрилата (1) и средних размеров полибутилметакрилатных частиц (2) от концентрации мономера.

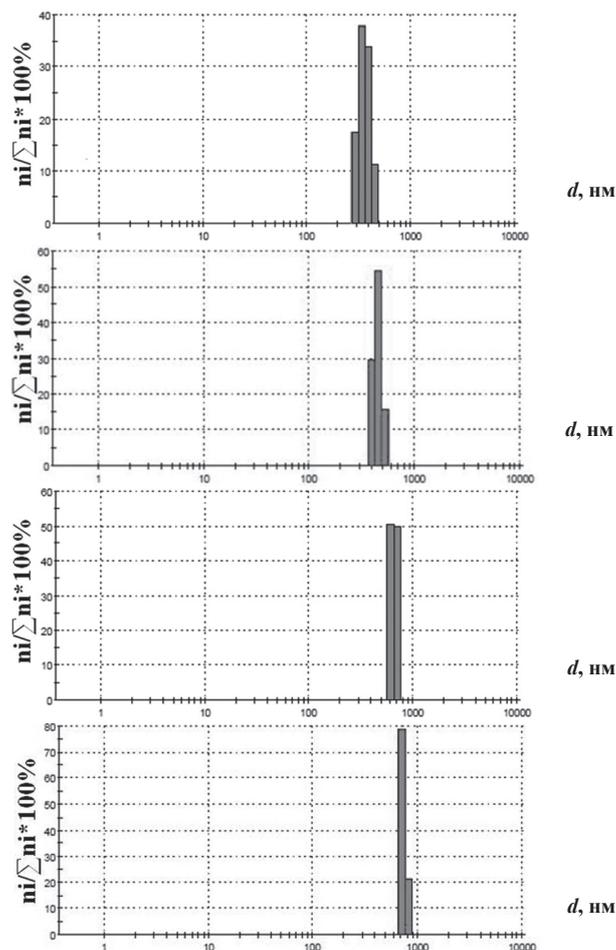


Рис. 12. Гистограммы распределения по размерам частиц, полученных при полимеризации бутилметакрилата в присутствии Лапрола 6003. $T = 80^\circ\text{C}$, концентрация ПСК и Лапрола 6003 1,0% мас. в расчете на мономер, объемное соотношение бутилметакрилатный раствор Лапрола 6003/водная фаза: 1) 1:20, 2) 1:9, 3) 1:6, 4) 1:4.

Таблица 7. Характеристики процесса полимеризации и полиметилметакрилатных суспензий, полученных при различных объемных соотношениях метилметакрилатный раствор Лапрола 6003/водная фаза ($T = 80^{\circ}\text{C}$, концентрация ПСК и Лапрола 6003 – 1,0% мас. в расчете на мономер).

Объемное соотношение метилметакрилатный раствор ПАВ/вода	Скорость полимеризации,		Средний диаметр частиц, d , мкм	Коэффициент полидисперсности, D_w/D_n	Коагулюм
	V , %/мин	$W \cdot 10^6$, моль/л·с			
1:25	7,90	12,30	0,30	1,04	–
1:9	1,60	2,50	0,50	1,04	–
1:6	1,30	2,10	0,55	1,04	–
1:4	1,00	1,60	0,75	1,03	–
1:2	–	–	–	–	~20%

Таблица 8. Характеристики процесса полимеризации и полибутилметакрилатных суспензий, полученных при различных объемных соотношениях бутилметакрилатный раствор Лапрола 6003/водная фаза ($T = 80^{\circ}\text{C}$, концентрация ПСК и Лапрола 6003 – 1,0% мас. в расчете на мономер).

Объемное соотношение бутилметакрилатный раствор ПАВ/вода	Скорость полимеризации		Средний диаметр частиц, d , мкм	Коэффициент полидисперсности, D_w/D_n	Коагулюм
	V , %/мин	$W \cdot 10^6$, моль/л·с			
1:20	5,83	6,12	0,35	1,04	–
1:9	1,44	1,51	0,45	1,03	–
1:6	1,17	1,23	0,65	1,02	–
1:4	1,17	1,23	0,75	1,02	–
1:2	–	–	–	–	~10%

Полученные полиметилметакрилатные суспензии, так же, как и полистирольные суспензии, характеризуются устойчивостью и узким распределением частиц по диаметрам только до объемного соотношения мономерный раствор ПАВ/вода, равного 1:2.

При повышении концентрации мономера в системе (от объемного соотношения мономерный раствор ПАВ/вода 1:20 до 1:4) при сохранении постоянными концентрации инициатора и ПАВ скорость процесса уменьшается, диаметр частиц увеличивается (от 0,30 до 0,85 мкм).

Зависимости скорости полимеризации и диаметра частиц от объемного соотношения бутилметакрилатный раствор Лапрола 6003/вода (рис. 11 и табл. 8) аналогичны наблюдаемым при полимеризации стирола и метилметакрилата.

Полибутилметакрилатные суспензии характеризовались узким распределением частиц по размерам (рис. 12) и были устойчивы до объемного соотношения мономерный раствор ПАВ/вода, равного 1:4.

Влияние температуры на кинетические закономерности полимеризации стирола в присутствии Лапрола 6003 и на характеристики полимерных суспензий показано на рис. 13 и в табл. 9.

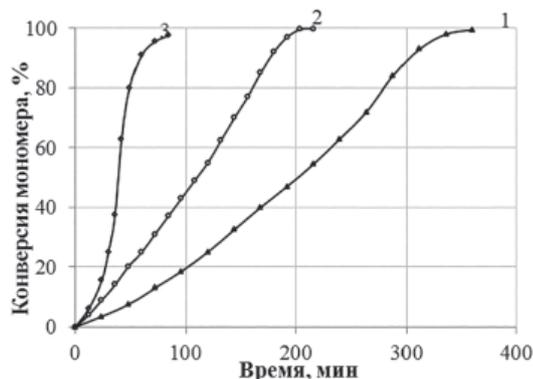


Рис. 13. Кривые конверсия-время, полученные при полимеризации стирола при объемном соотношении стирольный раствор Лапрола 6003/водная фаза 1:9 соответственно, концентрация Лапрола 6003 1,0% мас. в расчете на мономер и концентрации ПСК (% мас. в расчете на мономер): 1) 70°C , 2) 80°C , 3) 90°C .

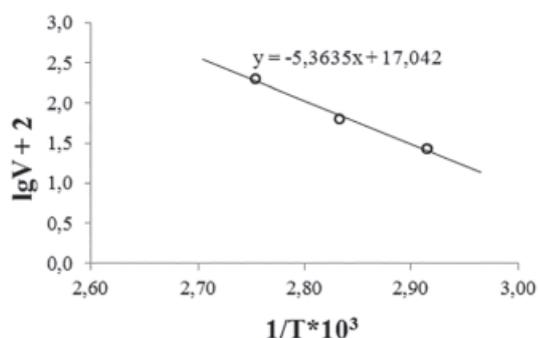


Рис. 14. Зависимость скорости полимеризации стирола от температуры.

При понижении температуры процесса (с 90 до 70°C) скорость полимеризации уменьшается от $1,97\%$ /мин до $0,27\%$ /мин., а диаметр частиц возрастает от $0,40$ до $0,55$ мкм.

Была рассчитана энергия активации полимеризации стирола, которая составила $E_a = 44,5$ кДж/моль·К (рис. 14).

Таблица 9. Характеристики процесса полимеризации и полистирольных суспензий, стабилизированных Лапролом 6003, при различных температурах процесса (объемное соотношение фаз мономерный раствор ПАВ/вода 1:9 соответственно, концентрация ПСК и Лапрола 6003 1,0% мас. в расчете на мономер).

T_p , $^{\circ}\text{C}$	Скорость полимеризации,		Средний диаметр частиц, d , мкм	Коэффициент полидисперсности, D_w/D_n	Коагулюм
	V , %/мин	$W \cdot 10^6$, моль/л·с			
70	0,27	3,92	0,55	1,04	–
80	0,62	9,00	0,50	1,01	–
90	1,97	28,60	0,40	1,06	–

Таблица 10. Характеристики процесса полимеризации и полиметилметакрилатных суспензий, стабилизированных Лапролом 6003, при различных температурах процесса (объемное соотношение фаз мономерный раствор ПАВ/вода 1:9 соответственно, концентрация ПСК и Лапрола 6003 1,0% мас. в расчете на мономер).

T_p , $^{\circ}\text{C}$	Скорость полимеризации,		Средний диаметр частиц, d , мкм	Коэффициент полидисперсности, D_w/D_n	Коагулюм
	V , %/мин	$W \cdot 10^6$, моль/л·с			
60	0,24	0,37	0,90	1,03	–
70	0,64	1,00	0,55	1,03	–
80	1,6	2,50	0,50	1,04	–

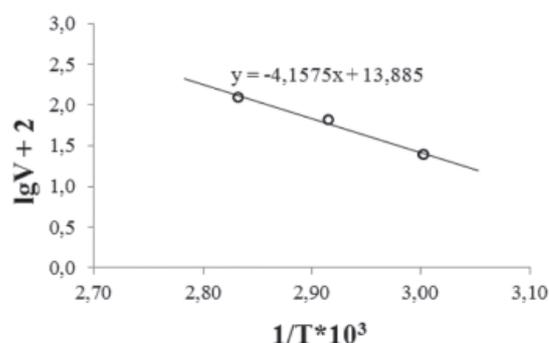


Рис. 15. Кривые конверсия-время, полученные при полимеризации метилметакрилата при объемном соотношении мономерный раствор ПАВ/вода 1:9 соответственно, концентрации инициатора (ПСК) и Лапрола 6003 1,0% мас. в расчете на мономер, температуре: 1) 60°C ; 2) 70°C ; 3) 80°C .

При полимеризации метилметакрилата в присутствии Лапрола 6003, температуру полимеризации изменяли от 60 до 80°C . Полученные данные приведены на рис. 15 и в табл. 10.

При понижении температуры процесса (с 80 до 60°C) скорость полимеризации уменьшается от 1,6%/мин до 0,24%/мин, а диаметр частиц возрастает от 0,5 до 0,9 мкм.

В этом случае энергия активации составила $E_a = 34,6$ кДж/моль·К (рис. 16).

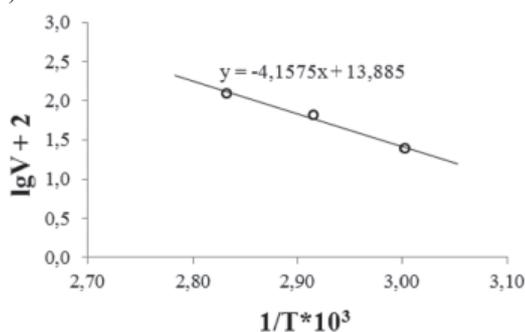


Рис. 16. Зависимость скорости полимеризации метилметакрилата от температуры.

Выводы

Приведенные результаты показывают общность кинетических закономерностей полимеризации виниловых мономеров в присутствии Лапрола 6003, независимо от степени растворимости мономеров воде. Можно думать, что эта особенность полимеризации в первую очередь обусловлена формированием полимерно-мономерных частиц, ПМЧ, по одному механизму – из микрокапель мономера. Далее, межфазный адсорбционный слой ПМЧ, основное место протекания полимеризации, образуется из ПАВ, адсорбированного из объема мономерной фазы и полимера, образованного в адсорбционном слое при иницировании полимеризации. Образование сложных структур в межфазном адсорбционном слое частиц, несовместимость ПАВ и образующегося полимера, а также высокая вязкость, обуславливают формирование прочного межфазного слоя, обеспечивающего устойчивость полимерных суспензий с ранних стадий полимеризации. Остается невыясненным уменьшение устойчивости реакционной системы при увеличении объемного соотношения мономерный раствор ПАВ/водная фаза выше 1:4. Ответ на этот вопрос является предметом дальнейших исследований.

Работа выполнена при использовании оборудования Центра коллективного пользования РТУ МИРЭА (соглашение № 075-15-2021-689 от 01.09.2021 (уникальный идентификационный номер 2296.61321X0010)).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2020-794).

Литература

1. Чирикова, О.В. Необычный эффект стабилизации полимерных суспензий в присутствии карбоксилсодержащих поливинилсилоксанов / О.В. Чирикова, И.А. Грицкова, О.И. Щеголихина, А.А. Жданов // Доклады РАН – 1994. – Т. 334, №1. – С. 57–61.
2. Чирикова, О.В. Синтез полистирольных суспензий в присутствии карбоксилсодержащих поливинилсилоксанов / О.В. Чирикова, И.В. Хачатурян, И.А. Грицкова, А.А. Жданов // Высокомолекулярные соединения. Серия А – 1994. – Т. 36, №7. – С. 1205–1208.
3. Прокопов, Н.И. Полистирольные суспензии, полученные в присутствии карбоксилсодержащего поверхностно-активного вещества / Н.И. Прокопов, И.А. Грицкова, А.Г. Марков, А.Е. Чалых, Д. Аль-Хаварин // Высокомолекулярные соединения. – 2005. – Т. 47, № 4. – С. 1–6.
4. Чирикова, О.В. Синтез функциональных полимерных суспензий в присутствии кремнийорганических ПАВ : дис...канд. хим. наук : 02.00.06 / Чирикова Ольга Владимировна. – Москва, 1994. – 117 с.
5. Крашенинникова, И.Г. Полимерные суспензии медико-биологического назначения с узким распределением частиц по размерам : дис...док. тех. наук : 05.17.06 / Крашенинникова Ирина Геннадьевна. – Москва, 2007. – 289 с.
6. Грицкова И.А. Влияние строения кремнийорганических поверхностно-активных веществ на кинетические закономерности гетерофазной полимеризации метилметакрилата и поведение в ленточных пленках на поверхности воды / И. А. Грицкова, Ю.Н. Малахова, В.М. Копылов, Д. И. Шрагин, Е. В. Милушкова, А. И. Бузин, А. А. Ежова, А.Д. Лукашевич, С.М. Левачев, Н.И. Прокопов // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2015. – Т. 57, № 6. – С. 396–403.
7. В.П. Зубов, Н.И. Прокопов, В.Р. Черкасов, И.В. Бакеева, Г.В. Тимофеева, Основы физики и химии полимеров. Лабораторный практикум, МИТХТ, Москва, 2001, 51 с.
8. Н.И. Прокопов, А.Ю. Гервальд, Е.В. Черникова, А.А. Ефимова, Т.Е. Гроховская, В.В. Спиридонов, А.В. Ефимов, Е.А. Литманович, Н.С. Серхачева, А.Ю. Николаев, А.М. Шестаков, Практикум по методам исследования полимеров, МИТХТ, Москва, 2013, 150 с.