

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

А. С. АСЛАНЯН, С. О. НАЛЧАДЖЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 7 IX 1979

Исследована зависимость кинетических параметров радикальной полимеризации метилметакрилата в эмульсиях с неионогенными ПАВ, иницированной системой персульфат калия—триэтанолламин, от концентрации и длины молекулы эмульгатора, концентрации инициатора и степени конверсии.

Показано, что активными зонами протекания реакций с полимерными радикалами являются объемы, образуемые между молекулами ПАВ, а также молекулами получасового полимера. Выведены уравнения, которые выражают предполагаемый механизм и правильно описывают функциональные зависимости скорости полимеризации и средних числовых молекулярных масс от вышеуказанных параметров.

Рис. 2, табл. 3, библ. ссылок 8.

Полимеризация осуществлялась при 30° в инертной среде в эмульсии с оксиэтилированными гексадеканолами ОС-20, ОС-30, ОС-55, соответственно с 20, 30, 55 оксиэтиленовыми (ОЭ) группами [1]. В качестве инициатора применялась система персульфат калия—триэтанолламин [2]. Наблюдение за ходом реакции осуществлялось dilatометрическим методом.

Молекулярные массы полимеров определялись вискозиметрическим способом [3]. Были исследованы зависимости кинетических параметров от концентраций амина и эмульгатора, числа атомов в цепи молекулы эмульгатора и степени конверсии при постоянных концентрациях перекиси  $[[P]_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$  и мономера (33 об.%)]. Результаты измерений приводятся в табл. 1, 2 и 3. В них приведены также расчетные значения параметров по выведенным уравнениям, поэтому они выражены также в виде симплексов.

На рис. 1 показаны зависимости начальных скоростей полимеризации от концентрации при трех эмульгаторах; они выражаются разными кривыми, но наблюдается пропорциональность между скоростью и числом ОЭ групп ( $Z_{0э}$ ) при одинаковой молярной концентрации эмульгаторов. Закономерность становится нагляднее при выражении (рис. 2) зависимости скорости от величины  $[Э] Z_{0э}$ . Последняя величина выражает объем, образуемый молекулами эмульгатора, если принять, что они

располагаются в основном параллельно друг другу и среднее расстояние между ними не изменяется с числом оксиэтиленовых групп. Как видно из рис. 2, точки, соответствующие трем эмульгаторам, практически располагаются на одной кривой, что указывает на то, что основным параметром, определяющим скорость, является объем слоя эмульгатора. Согласно теории Смита и Эварта [4], а также ряда других авторов [5], влияние эмульгатора на кинетику процесса в основном ограничивается его диспергирующим свойством; основным определяющим параметром считается число полимерно-мономерных частиц в единице объема. Медведев [6] обратил внимание на кинетическую активность эмульгатора, а именно, поверхности, создаваемой им.

Таблица 1  
Зависимость скорости полимеризации от концентрации амина и эмульгатора

[A], · 10 <sup>3</sup>	[Э] · 100	γ · 100	x	y · 100	$\frac{W}{[\xi]} \cdot 10^3$	
					экспер.	расчет.
ПАВ: ОС-20, Z = 77						
2,5	2,67	12,9	7,21	6,27	11,05	11,25
5,0	2,67	15,7	16,97	7,64	17,87	17,85
10,0	2,67	16,0	28,84	7,8	25,91	23,58
20,0	2,67	14,8	57,66	7,4	36,55	33,64
20,0	10,7	15,0	14,4	1,82	13,93	15,58
20,0	7,13	15,0	21,6	2,73	19,54	19,1
20,0	5,34	15,0	28,84	3,65	22,1	22,28
20,0	3,56	15,0	43,2	5,46	28,13	28,08
20,0	1,78	15,0	86,43	10,93	39,17	44,05
10,0	10,7	15,0	7,2	1,82	11,32	10,97
10,0	7,13	15,0	10,82	8,73	14,67	13,43
10,0	5,34	15,0	14,44	3,65	17,04	15,63
10,0	3,56	15,0	21,6	5,46	21,29	19,6
5,0	10,7	15,0	3,62	1,82	7,25	7,76
5,0	7,13	15,0	5,39	2,73	9,8	9,44
5,0	5,34	15,0	7,2	3,65	12,17	10,96
5,0	3,56	15,0	10,82	5,46	15,32	13,73
ПАВ: ОС-30, Z = 107						
20,0	7,68	15,0	27,86	1,82	23,01	21,76
20,0	5,12	15,0	41,8	2,73	28,28	26,78
20,0	3,84	15,0	55,74	3,65	35,03	31,3
20,0	2,58	15,0	83,6	5,48	42,7	39,65
20,0	1,28	15,0	167,2	10,95	63,36	62,45
ПАВ: ОС-55, Z = 182						
20,0	2,63	15,0	138,4	3,13	53,6	49,84
20,0	1,92	15,0	189,6	4,29	62,2	59,73
20,0	1,28	15,0	284,4	6,44	77,7	76,69
20,0	0,864	15,0	421,3	9,54	97,22	99,53

Предварительный анализ полученных нами данных, выражаемый кривыми на рис. 1 и 2, подтверждает теорию, предложенную Л. Г. Мел-

коняном [7]. Он показал, что полимеризация в основном протекает в слое, образуемом молекулами эмульгатора, в объеме между параллельно расположенными их молекулами.

Таблица 2

Изменение скорости полимеризации со степенью конверсии при разных концентрациях амина.  $[Э] = 0,0267$  моль/л

x	$\gamma \cdot 100$	y · 100	$\frac{W}{[Э]} \cdot 100$	
			экспер.	расчет.
7,21	12,9	6,27	11,05	11,26
7,21	22,6	11,0	12,6	12,08
7,21	36,0	14,6	13,14	12,75
16,97	15,7	7,64	17,87	17,85
16,97	34,0	16,5	20,37	20,37
16,97	42,0	20,4	21,17	21,45
28,84	16,0	7,8	25,91	23,58
28,84	27,0	13,1	28,66	25,57
28,84	41,0	20,0	28,87	28,11
57,66	15,0	7,3	36,55	33,64
57,66	25,0	12,2	41,0	36,28
57,66	34,0	16,5	41,32	38,59

Таблица 3

Изменение молекулярной массы полимера от концентрации и длины цепи молекулы эмульгатора.  $[A]_0 = 0,02$  моль/л

$[Э] \cdot 100$	x	y · 100	$\bar{M}_v \cdot 100$	$\frac{\bar{M}_v [A]_0}{[Э]} \cdot 10^{-6}$	
				экспер.	расчет.

ПАВ: ОС-20, Z = 77

10,7	14,4	3,03	8,23	1,54	1,87
7,13	21,32	4,55	8,22	2,305	2,49
5,35	28,4	6,07	8,01	2,99	2,9
3,57	42,6	9,09	6,92	3,88	3,83
1,78	85,46	18,24	5,26	5,91	5,93

ПАВ: ОС-30, Z = 107

7,68	27,8	3,04	10,6	2,76	3,16
5,12	41,8	4,55	10,82	4,23	3,78
3,84	55,73	6,08	9,63	5,016	5,017
2,56	83,6	9,13	8,92	6,97	6,67
1,28	167,2	18,25	7,34	11,47	12,82

ПАВ: ОС-55, Z = 182

2,63	140	8,88	12,12	9,29	7,89
1,92	191,6	12,17	11,32	11,79	11,3
1,3	280	17,97	10,34	15,91	16,54
0,89	499	26,25	9,39	21,1	20,24

Ниже излагается количественное выражение теории, согласно которой, инициирование происходит в водной фазе, а реакции роста и обрыва—в слое эмульгатора и объеме, образуемом молекулами полимера. Изменение кинетических параметров со степенью конверсии, в частности, рост скорости полимеризации дает возможность предполагать, что образуемые молекулы полимера, так же как и молекулы эмульгатора, создают объем, который благоприятствует протеканию реакции. Объем эмульгаторного слоя нами принимается пропорциональным концентрации и числу атомов в цепи его молекулы, тем самым допуская некоторое приближение.

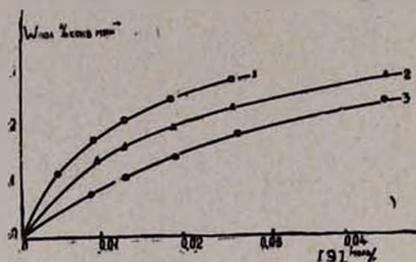


Рис. 1. Зависимость начальной скорости полимеризации ММА в  $\% \text{ мин}^{-1}$  от  $[\text{Э}]_0$ , моль/л. Условия опытов: 1 — (ОС-55),  $[\text{M}^0]=33\%$ ,  $[\text{A}]_0=2 \cdot 10^{-4}$  М,  $[\text{P}]_0=5 \cdot 10^{-4}$  М,  $t=30^\circ$ . 2 — (ОС-30),  $[\text{M}^0]=33\%$ ,  $[\text{A}]_0=2 \cdot 10^{-4}$  М,  $[\text{P}]_0=5 \cdot 10^{-4}$  М,  $t=30^\circ$ . 3 — (ОС-20),  $[\text{M}^0]=33\%$ ,  $[\text{A}]_0=2 \cdot 10^{-4}$  М,  $[\text{P}]_0=5 \cdot 10^{-4}$  М,  $t=30^\circ$ .

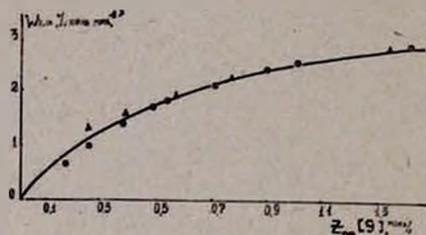


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации ММА в  $\% \text{ мин}^{-1}$  от величины  $[\text{Э}]_0 \cdot Z_{0\text{с}}$ , М. Условия опытов:  $[\text{M}^0]=33\%$ ,  $[\text{A}]_0=2 \cdot 10^{-2}$  М,  $[\text{P}]_0=5 \cdot 10^{-4}$  М,  $t=30^\circ$ ,  $\odot$  — (ОС-55),  $\blacktriangle$  — (ОС-30),  $\bullet$  — (ОС-20).

Скорость инициирования радикалов в системе персульфат калия—триэтаноламин в водном растворе выражается уравнением [2].

$$W_{\text{ин}} = K_{\text{ин}} [\text{A}] [\text{P}] \quad (1)$$

Но в присутствие эмульгатора следует учитывать возможную солиubilизацию амина.

$$W_{\text{ин}} = K_{\text{ин}} f[\text{A}][\text{P}] \quad (2)$$

$$f = \frac{1}{1 + F[\text{Э}]Z} \quad (3)$$

Расчеты показывают, что в течение всего процесса полимеризации расходуется менее 2% инициатора и, следовательно, их концентрации можно принять постоянными. Принимаем, что гибель радикалов происходит преимущественно в мицеллах, поэтому практически все образуемые радикалы поступают в эмульгаторную фазу; из-за некоторой растворимости мономера радикалы частично поступают в виде полимерных радикалов.

Баланс свободных радикалов в эмульгаторном объеме выражается приходом свободных радикалов из водной фазы, обрывом и передачей в полимерный объем [8].

$$K_{ин} [A] [P] - 2K_t v_s R_s^2 - s\alpha_0 (QR_s - R_n) = 0 \quad (4)$$

Баланс свободных радикалов в полимерной фазе выражаем потоком из эмульгаторной фазы и обрывом.

$$s\alpha_0 (QR_s - R_n) - 2K_{n1} v_n R_n^2 = 0 \quad (5)$$

При численном решении этих уравнений можно применять метод постепенного приближения.

$$R_s = \frac{1}{Z} \frac{2K_{ин} [P]}{s_0 \alpha_0 Q} \frac{\frac{x}{a_0}}{1 + \sqrt{1 + \frac{8k_{s1} v_s^0 K_{ин} [P] x}{(s_0 \alpha_0 Q)^2 a_0^2}}} \quad (6)$$

Решение методом постепенного приближения можно осуществить использованием следующего выражения:

$$a_0 = 1 - \frac{2}{1 + \sqrt{1 + N_1 \frac{xy}{1 + \sqrt{1 + \frac{N_2 x}{a_0^2}}}}} \quad (7)$$

$$R_n = \frac{2QR_s}{1 + \sqrt{1 + \frac{8k_{n1} v_n^0 Q}{s\alpha_0} \cdot \frac{\gamma}{[\Theta]} R_s}} \quad (8)$$

Скорость полимеризации выражается суммарной скоростью в двух фазах.

$$W_p = v_s k_{s2} MR_s + v_n k_{n2} fMR_n \quad (9)$$

Выражая величины аргументами функций, получаем:

$$\frac{W_p}{[\Theta]} = \frac{[N_s - N_4 y (1 - a_0)] x}{a_0 + \sqrt{a_0^2 + N_2 x}} \quad (10)$$

При этом функция  $W_p/[\Theta]$  является однозначной функцией от  $x$  и  $y$ .

При выделении полимера из эмульсии некоторая его растворимая часть уходит с фильтратом. Поэтому молекулярную массу полимера выражаем соотношением скорости роста к скорости образования нерастворимых молекул.

Растворимыми считаем молекулы, образуемые рекомбинацией радикалов, поступающих из водной фазы (исходные радикалы).

Общее число образуемых молекул  $0,5 K_{ин} [A] [P]$ ; из них необходимо вычитать молекулы, образуемые из исходных радикалов.

Баланс исходных радикалов в эмульгаторной фазе (ЭФ) выражается потоком из водной фазы, общей реакцией обрыва, ростом (с переходом границы растворимости) и массопередачей в полимерную фазу

$$K_{ин} [A] [P] - v_s k_{s2} M r_s - v_n k_{s1} R_n r_n - s\beta_0 (q r_s - r_n) = 0 \quad (11)$$

а баланс в полимерную фазу (ПФ) — массопередачей из ЭФ и реакциями обрыва и роста.

$$s\beta_0 (q r_s - r_n) - v_n k_{n1} R_n r_n - v_n k_{n2} g M r_n = 0 \quad (12)$$

Из них следует

$$r_n = \frac{s\beta_0 q r_s}{s\beta_0 + v_n (k_{n1} R_n + k_{n2} g M)} \quad (13)$$

$$r_s = \frac{K_{ин} [A] [P]}{v_s (k_{s2} M + k_{s1} R_s) + s\beta_0 q b_0} \quad (14)$$

где

$$b_0 = \left( 1 - \frac{s\beta_0}{s\beta_0 + v_n (K_{n1} R_n + K_{n2} g M)} \right) \quad (15)$$

Средняя степень полимеризации образуемого полимера на данной стадии выражается следующим уравнением:

$$n = \frac{W_p}{0,5 K_4 [A] [P] - (v_s k_{s2} r_s^2 + v_n r_n r_{ин}^2)} \quad (16)$$

Преобразование его приводит к уравнению (17).

$$\frac{n [A]}{[\Theta]} = \frac{N_{11} \frac{W_p}{[\Theta]}}{1 - \frac{N_8 x \{1 + N_9 y B^2\}}{C^2}} \quad (17)$$

$$B = \frac{1}{1 + N_7 Z y \left( 1 + \frac{\frac{N_8 x}{a_0} \frac{1 - a_0}{Z}}{1 + \sqrt{1 + N_2 \frac{x}{a_0^2}}} \right)} \quad (18)$$

$$C = Z + \frac{N_9 \frac{x}{a_0}}{1 + \sqrt{1 + N_2 \frac{x}{a_0^2}}} + N_{10} b_0 \quad (19)$$

Симплекс  $n [A]/[\Theta]$  является функцией от  $x$ ,  $y$  и  $z$ .

Методом наименьших квадратов были определены константы уравнений (10) и (17, 18, 19), значения которых приведены ниже; при этом среднеквадратичные относительные отклонения величины  $W_p/[Э]$  составляют 6,91% (по табл. 1) при изменении  $[A]_0$  в 8,  $[Э]$  в 6, а  $Z$  в 2,36 раз. При изменении  $W_2/[Э]$  от степени конверсии среднеквадратичное отклонение составляет 6,29%. При этом, согласно уравнению (10), происходит рост скорости при росте степени конверсии, как видно из экспериментальных данных. В случае линейных полимеров, каким является полиметилметакрилат, вязкостная молекулярная масса практически пропорциональна степени полимеризации и, следовательно, уравнение (17) проверили по экспериментальным величинам  $M_v[A]/[Э]$ . Расчет средней молекулярной массы рассчитали по средней величине  $\gamma$ . Среднеквадратичное относительное отклонение составляет 9,6%.

Во многих работах проверку уравнений принято осуществлять по «порядку» по концентрации инициатора и эмульгатора, что является очень приближенным, не дает возможности судить о точности предложенной теории. По предложенным нами уравнениям, порядок скорости по инициатору может меняться в пределах от 0,5 до 1,0, а по эмульгатору—от 0 до 0,5 в зависимости от значения аргументов.

Выведенные уравнения применимы для предела наличия насыщенности эмульгаторной и полимерной фаз мономером. Наблюдаемая дисперсия данных находится в пределах точности опытов и, следовательно, положения, лежащие в основе выведенных уравнений, необходимо считать обоснованными:

- 1) образование радикалов происходит в водной фазе, но реакции роста и обрыва—преимущественно в мицеллах;
- 2) активной зоной протекания реакций в мицеллах является пространство, образуемое между и вокруг молекул ПАВ;
- 3) активная зона, благоприятствующая протеканию реакций, образуется также формируемыми молекулами полимера.

#### Обозначения

- $K, k$  — константы скоростей реакций со всеми радикалами и с исходными радикалами,  
 $R, r$  — суммарная концентрация радикалов и концентрация исходных радикалов, *моль/л*,  
 $v$  — объем, где протекают реакции роста и обрыва, в ед. об.;  
 $W$  — скорость реакции, *моль/л·сек*.

#### Индексы к ним

- $э$  — эмульсионной фазы,  $п$  — полимерной фазы,  $ин$  — иницирования,  $р$  — роста,  $1$  — обрыва,  $2$  — роста,  $3$  — обрыва между исходными радикалами,  $эф$  — эмульгаторная фаза,  $пф$  — полимерная фаза,

[A], [P], [Э] — концентрации амина, перекиси и эмульгатора с расчетом на водную фазу, *моль/л*,

$M$ ,  $M_g$  — концентрации мономера в ЭФ и ПФ, *моль/л*;

$M^0$  — исходная концентрация мономера,

$s$  — поверхность раздела ЭФ и ПФ,

$\alpha_0$ ,  $\beta_0$  — коэффициенты массопередачи между ЭФ и ПФ, *дм/сек*;

$Q$ ,  $q$  — коэффициенты распределения радикалов и исходных радикалов между ЭФ и ПФ,

$F$  — коэффициент распределения амина между водной фазой и ЭФ,

$f$  — соотношение концентрации амина в водной фазе к его аналитической концентрации,

$Z$  — число атомов в цепи молекулы эмульгатора,

$\gamma$  — степень конверсии мономера,

$n$  — средняя степень полимеризации образуемых молекул полимера,

$\bar{M}_0$  — средневязкостная молекулярная масса

$$x = \frac{[A] Z}{[Э]}, \quad y = \frac{\gamma}{[Э] Z}, \quad v_s = v_s^0 Z [Э], \quad v_n = v_n^0 M^0 \gamma, \quad s = s_0 [Э]$$

$$N_1 = \frac{16K_{n1} v_n^0 M^0 K_{nn} [P] f}{(s_0 \alpha_0)^2}, \quad N_2 = \frac{8K_{s1} v_s^0 K_4 [P] f}{(s_0 \alpha_0 Q)^2},$$

$$N_3 = \frac{2K_{s2} v_s^0 M K_{nn} [P] f}{s_0 \alpha_0 Q}, \quad N_4 = \frac{2K_{n2} v_n^0 M^0 M_g K_{nn} [P] f}{s_0 \alpha_0},$$

$$N_5 = \frac{2K_{nn} [P] f k_{s3}}{v_s^0 (K_{s2} M)^2}, \quad N_6 = \frac{v_n^0 M^0 k_{n3} q^2}{v_s^0 k_{s3}},$$

$$N_7 = \frac{v_n^0 M^0 K_{n2} M_g}{s_0 \beta_0}, \quad N_8 = \frac{2K_{nn} [P] f}{s_0 \alpha_0},$$

$$N_9 = \frac{2K_{nn} [P] f k_{s1}}{s_0 \alpha_0 Q M k_{s2}}, \quad N_{10} = \frac{s_0 \beta_0 q}{v_s^0 k_{s2} M},$$

$$N_{11} = \frac{1}{0,5 K_{nn} [P] f}, \quad N'_{11} = N_{11} \frac{\bar{M}_0}{n}.$$

$$N_1 = 0,3; \quad N_2 = 4 \cdot 10^{-4}; \quad N_3 = 2,75 \cdot 10^{-4}; \quad N_4 = 3,15 \cdot 10^{-4};$$

$$N_5 = 1,48 \cdot 10^{-4}; \quad N_6 = 4; \quad N_7 = 0,025; \quad N_8 = 5,5; \quad N_9 = 8;$$

$$N_{10} = 1300; \quad N'_{11} = 5,63 \cdot 10^7.$$

30°C-ում ուսումնասիրված է ոչիոնոգեն մակերեսորեն ակտիվ նյութերով (ՄԱՆ) էմուլզացված մեթիլմետակրիլատի (ՄՄԱ) կալիումի պերսուլֆատ (Պ)—տրիէթանոլամին (Ա) համակարգով հարուցված ռադիկալային պոլիմերման արագության և ստացվող պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածի կախումը փոխարկման աստիճանից, ամինի և էմուլզատորի կոնցենտրացիաներից և վերջինի մոլեկուլի շղթայում գտնվող ատոմների թվից:

Ցույց է տրված, որ դիտված ֆունկցիոնալ կախումները կարելի է նկարագրել հավասարումների միջոցով, որոնք համապատասխանում են մի մոդելի, որի համաձայն առաջնային ռադիկալները ծնվում են ջրային ֆազում, իսկ աճի և հատման ռեակցիաները գերակշռապես ընթանում են էմուլզատորի, ինչպես նաև առաջացած պոլիմերի մոլեկուլներին հարող ծավալներում:

## ABOUT SOME PARTICULARITIES OF THE EMULSION POLYMERIZATION OF METHYLMETHACRYLATE

A. S. ASLANIAN, S. O. NALCHAJIAN and N. M. BEYLERIAN

The emulsion polymerization of methylmethacrylate initiated with a persulphate-triethanolamine system has been investigated in the presence of emulsifiers such as polyoxyethelene hexadecanols.

The dependence of the overall polymerization rate and the mean molecular weight of the formed polymer upon the amine and emulsifier concentrations, the number of carbon atoms in the polyoxyethelene chain of the emulsifier and the conversion degree has been determined.

It has been shown that the process can be described well enough by equations derived from a proposed topochemical model according which primary free radicals are supposed to generate in the water phase, while the chain propagation and termination occur in volumes formed between emulsifier and polymer molecules.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. А. Грицкова, С. С. Медведев, М. Ф. Маргаритова, Высокомоле. соед., 6, 1880 (1964); И. А. Грицкова, С. С. Воюцкий, Р. М. Панич, Усп. хим., 34, 1899 (1965).
2. Н. М. Бейлерян, Р. М. Акопян, Г. Д. Акопян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 25, 644 (1972).
3. Цянь-Жень-Юань, Определение молекулярных весов полимеров, ИЛ, М., 1962.
4. W. V. Smith, J. Am. Chem. Soc., 70, 3695 (1948).
5. А. И. Юрженко, В. А. Вильшанский, И. Н. Вильшанская, Н. Я. Кириченко, Н. Н. Зяц, Кинетика и механизм реакции полимеризации (Межд. симп. по макромолекулярной химии, Будапешт, т. 3, 1969, стр. 399).
6. S. S. Medvedev, Kinetics and Mechanism of Polyreactions, Budapest, 39—65, 1971
7. Л. Г. Мелконян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, III (1970).
8. А. Г. Касаткин, Основные процессы и аппараты химической технологии, Изд. «Химия», М., 1973.