УДК 678.743

А.М. Шибанова, Л.П. Ткачова, О.В. Суберляк
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ВПЛИВ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ФАКТОРІВ НА ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ДИСПЕРСІЙНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ

© Шибанова А.М., Ткачова Л.П., Суберляк О.В., 2008

Встановлено кінетичні закономірності полімеризації метилметакрилату в присутності полівінілпіролідону та оксидів титану і цинку у взаємозв’язку з такими фізико-хімічними чинниками, як міжмолекулярні взаємодії між компонентами системи, адсорбційними явищами. Визначено порядки реакції полімеризації за компонентами полімеризаційної системи та значення енергії активації.

Set kinetic conformities to the law of polymerization of methylmethacrylate in the presence of polyvinylpyrrolidone and oxides of titan and zinc in intercommunication with such physical and chemical factors as intermolecular co-operations between the components of the system, adsorptions phenomena. Set procedures of polyreaction after the components of the polymerization system and value of energy of activating.

Постановка проблеми і її зв’язок з важливими науковими завданнями. Останнім часом стають актуальними питання одержання та використання в промисловості полімерів у вигляді водних дисперсій. Це обумовлено численними перевагами таких систем — економічністю, зручністю використання, нетоксичністю, можливістю застосування для різноманітних цілей. Радикальна полімеризація вінілових мономерів на міжфазній поверхні рідина–тверде тіло широко розповсюджена в різних технологіях, де з її допомогою отримують сучасні конструкційні матеріали, лакофарбові покриття, клеї, герметики тощо [1, 2].

Поряд з цим широкого розповсюдження для створення воднодисперсійних фарб набула прищеплена полімеризація акрилатів [2]. Цей метод модифікації полімерів у водних дисперсіях є доволі ефективним та перспективним, оскільки порівняно зі звичайною кополімеризацією він дає змогу провести прищеплення модифікуючого мономера на поверхні частинок і забезпечити тим самим максимальне покращання колоїдно-хімічних властивостей за мінімального вмісту прищепленого мономера в кополімері.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У цей самий час встановлено вплив фізико-хімічних чинників на поверхневі характеристики оксидів металів, а саме – міжмолекулярних взаємодій [3] і закономірностей адсорбції макромолекул ПВП [4]. Також ПВП у дисперсійних системах підвищує седиментаційну та агрегативну стійкість дисперсій оксидів титану та цинку, що матиме вплив на закономірності полімеризації вінілових мономерів в таких системах. Встановлено, що стабільність воднодисперсійних матеріалів на основі оксидів титану та цинку в присутності ПВП, ступінь агрегації диспергованих твердих частинок значною мірою визначається природою компонентів, характером міжмолекулярних взаємодій між твердою поверхнею та полімером, концентраційними чинниками тощо [5].

Мета роботи – встановити вплив фізико-хімічних чинників на технологічні особливості полімеризації метилметакрилату в присутності полівінілпіролідону та оксидів металів.

Результати досліджень та їх обговорення. Для встановлення кінетичних особливостей дисперсійної полімеризації вінілових мономерів і їх впливу на морфологію та властивості полімерів, які утворюються, були проведені дослідження кінетики їх полімеризації в присутності

ПВП, оксидів металів та персульфату калію як ініціатора. Оскільки ПВП є поверхнево-активною речовиною [6, 7], яка в своїй структурі має поряд з гідрофобним вуглецевим ланцюгом і гідрофільні карбаматні групи, то у цій системі він виконуватиме і функції стабілізатора дисперсії.

Дослідження проводились в дилатомерах з перемішуванням за змінної температури, концентрації ПВП, ПК та співвідношення між фазами в присутності дисперсних оксидів ZnO та TiO_2. Швидкість перемішування становила 100–120 об./хв, що забезпечувало утворення стійкої колоїдної системи.

Результати кінетичних досліджень полімеризації ММА в присутності ПВП та ZnO або TiO_2 наведено в таблиці.

Результати дослідження кінетики полімеризації ММА

№ з/п	Пігмент	$C_{пігм}$, моль/л	$C_{мон}$, моль/л	Спвп, осн-моль/л	$C_{ін}10^{-4}$, моль/л	$V\cdot10^{6}$, моль/л·с	К, л/моль·с	Еа, кДж/моль
1	TiO_2	0,088	0,137	0,09	5,3	5,02	$6{,}54\cdot10^{-2}$	46,7
2		0,176	0,137	0,09	5,3	4,57	$5{,}54\cdot10^{-2}$	
3		0,088	0,411	0,09	5,3	17,5	$8{,}32\cdot10^{-2}$	
4		0,088	0,137	0,27	5,3	6,41	$6{,}57\cdot10^{-2}$	
5		0,088	0,137	0,09	15,9	13,0	$6{,}68\cdot10^{-2}$	
6	ZnO	0,088	0,137	0,09	5,3	7,65	$3{,}78\cdot10^{-2}$	36,0
7		0,176	0,137	0,09	5,3	5,73	$2{,}12\cdot10^{-2}$	
8		0,088	0,411	0,09	5,3	27,0	$3{,}76\cdot10^{-2}$	
9		0,088	0,137	0,27	5,3	16,0	$3{,}9\cdot10^{-2}$	
10		0,088	0,137	0,09	15,9	13,2	$3{,}82\cdot10^{-2}$	

Як бачимо, спостерігається закономірне зростання швидкості процесу полімеризації ММА зі збільшенням концентрації ініціатора та мономера. Збільшення вмісту пігменту призводить до сповільнення перебігу полімеризаційного процесу як у випадку TiO_2, так і ZnO. Очевидно, що гідрофільна поверхня оксидів, яка частково не покрита адсорбованим ПВП, взаємодіятиме як з сульфатними іон-радикалами, так і з гідросульфатними іонами, на утворення яких в полімеризаційній системі під час розкладу ПК звернено увагу в [8], внаслідок наявності на їх поверхні різних типів гідроксильних груп кислотного та основного характеру (у випадку оксиду титану – це міцели типу $\{kTiO_2\ (n+m)\cdot\ Ti(OH)_3^{+}\cdot(n-x)OH^{-}\cdot(m-y)Cl^{-}\}xOH^{-}\cdot yCl^{-}$, що приводитиме до зменшення початкової швидкості полімеризації за збільшення вмісту оксидів.

Одночасно з тим присутність в системі твердої поверхні дисперсних оксидів впливатиме на усі стадії полімеризаційного процесу. При цьому можливі такі взаємодії:

– утворення радикала на поверхні

$$R^{\bullet} + П \xrightarrow{k_{iП}} Ï^{\bullet};$$

– передача полімерного ланцюга на поверхню

$$P_n^{\bullet} + П \xrightarrow{k_{П}} П^{\bullet} + P_n;$$

– перебіг прищепленої полімеризації і утворення полімеру на поверхні

$$П^{\bullet} + nM \xrightarrow{k_{рП}} ПM_n^{\bullet};$$

– обрив ланцюга рекомбінацією на поверхні

$$ПМ_n^{\bullet} + P_n^{\bullet} \xrightarrow{k_{0П}} ПР.$$

Оскільки у цій полімеризаційній системі присутні макромолекули ПВП, вони також впливатимуть на хід процесу. Поряд з утворенням комплексу з перенесенням заряду з молекулами мономерів, безумовно, внаслідок підвищеної здатності до комплексоутворення з аніонами вони змінюватимуть швидкість розкладу ініціатора, а також вступатимуть у фізико-хімічні взаємодії з дисперсним наповнювачем [3].

Також варто відзначити, що полімеризація ММА за всіх інших однакових умов відбувається з вищою швидкістю в присутності ZnO.

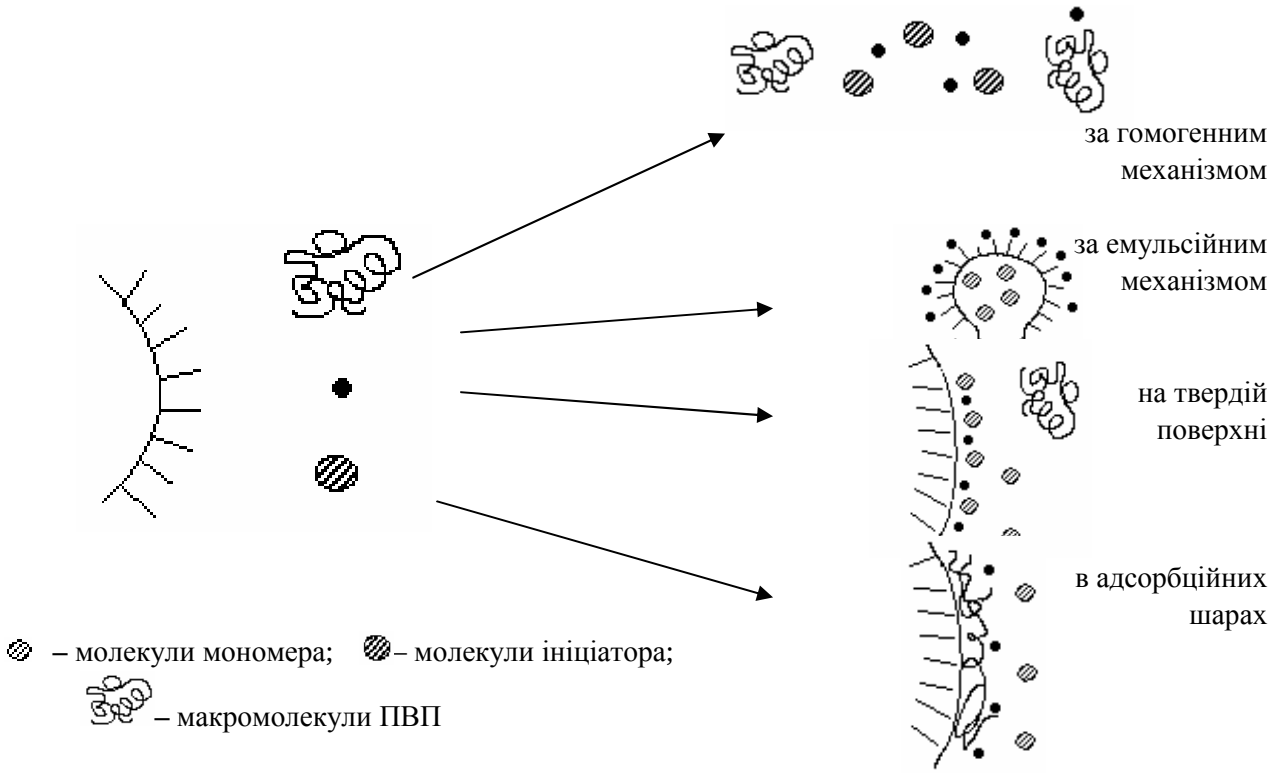
На основі кінетичних досліджень закономірностей полімеризації також визначено порядки реакції полімеризації за компонентами реакційного середовища. Наближені рівняння швидкості дисперсійної полімеризації ММА в присутності ПВП, персульфату калію та пігментів типу TiO_2 і ZnO мають такий вигляд:

$$V=K[ММА]^{1,1}[ПК]^{0,5}[ПВП]^{0,66}[ZnO]^{0,4}$$

$$V=K[ММА]^{1,1}[ПК]^{0,8}[ПВП]^{0,20}[TiO_2]^{0,1}$$

Як бачимо з наведених залежностей, наявність різного типу поверхонь призводить до істотних відмінностей у значенні порядку реакції за емульгатором. Так, в присутності ZnO спостерігається підвищений порядок, що можна пояснити як міжмолекулярними взаємодіями (адсорбцією на поверхні), так і механізмом зародження полімерно-мономерних частинок. Якщо частинки зароджуються за міцелярним механізмом, то за теорією Смітта-Еварта [8] швидкість емульсійної полімеризації залежить від концентрації емульгатора в ступені 0,6. У нашому випадку найближчою до цього є система ММА-ПВП-ZnO. При цьому ПК, що взаємодіє з ПВП, приводить до утворення первинних радикалів як у водному середовищі, так і в міцелах емульгатора.

На основі проведених досліджень розроблено топологічну схему процесу полімеризації вінілових мономерів у досліджуваних середовищах, яку показано на рисунку.



Топологія процесу полімеризації вінілових мономерів в присутності ПВП та дисперсних оксидів металів

Обраховані порядки реакцій за оксидами металів показують відчутну різницю у впливі на полімеризаційний процес поверхні ZnO порівняно з TiO_2. Відчутніші міжмолекулярні взаємодії в системі ПВП – ZnO приводять до істотнішої гідрофобізації поверхні та до можливості полімеризації мономера на самій поверхні (або в поверхневому шарі), що приводить до значно більшого 0,4 показника порядку реакції, ніж у випадку TiO_2.

Порядок реакції за ініціатором також залежить від типу полімеризаційної системи, і, як правило, змінюється в межах 0,4–1. Ініціатор, як відомо з [8], більшою мірою впливає на два параметри емульсійної полімеризації: на кількість частинок в системі і на кількість радикалів в частинці. У нашому випадку спостерігаємо сукупний вплив компонентів на процес розпаду ініціатора. Великий порядок (0,8), що спостерігається для системи ММА-ПВП-TiO_2, можна пояснити значним зростанням частинок в системі.

Також слід звернути увагу на порядки реакцій за мономером, які є близькими до 1 і не залежать від природи твердої поверхні.

Висновок. Отже, на процес полімеризації в досліджуваних системах мають вплив багато факторів, найважливішими з яких є міжмолекулярні взаємодії макромолекул ПВП з молекулами ZnO або TiO_2 та молекулами мономера, компонентів системи з водою, адсорбція молекул на твердій поверхні. Внаслідок полімеризації одержують стійкі до коагуляції полімерні дисперсії, які можуть бути використані як основа для воднодисперсійних фарб.

1. Брик М.Т. Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ. – К.: Наук. думка, 1981. – 288 с. 2. Брук М.А., Павлов С.А. Полимеризация на поверхности твердых тел. – М.: Химия, 1990. – 184 с. 3. Левицький В.Є., Сподар І.Д., Суберляк О.В. Міжмолекулярні взаємодії в гетерофазних полівінілпіролідонвмісних системах // Вісник НУ "Львівська політехніка" "Хімія, техн. речовин та їх застосування". – 2005. – №529. – С. 250–253. 4. Левицький В.Є., Сподар І.Д., Суберляк О.В Дослідження адсорбції полівінілпіролідону на твердій поверхні // Вісник НУ "Львівська політехніка" "Хімія, техн. речовин та їх застосування". – 2003. – № 488. – С. 291–293. 5. Суберляк О.В., Левицький В.Є., Шибанова А.М., Моравський В.С. Вплив фізико-хімічних факторів на агрегативну стійкість воднодисперсійних матеріалів // Вісник НУ "Львівська політехніка". "Хімія техн. речовин та їх застосування". – 2007. – №590. – С. 384–387. 6. Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидоиа и его полимеров. – М.: Наука, 1970. – 150 с. 7. Николаев А.Ф., Охрименко Г.Л. Водорастворимые полимеры. – М.: Химия, 1979. – 144 с. 8. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. – Л.: Химия, 1985. – 280 с.