

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN — POLONIA

VOL. XIX, 11

SECTIO AA

1964

Z Katedry Chemii Fizycznej i Koloidów Wydziału Chemicznego
Uniwersytetu Lwowskiego im. Iwana Franki *

Georgij F. STOROŻ, Anżela F. BURJANENKO

**Suspencyjna polimeryzacja styrenu, metakrylanu metylu i ich mieszanin
w roztworach wodnych krzemianu sodu**

**Суспензионная полимеризация стирола, метилметакрилата и их
смесей в водных растворах силиката натрия**

**Suspension Polymerization of Styrene, Methylmetacrylate and Their
Mixture in Aqueous Solutions of Sodium Silicate**

Poprzednio opisano [1], że suspencyjna polimeryzacja styrenu może być przeprowadzona w roztworach wodnych krzemianu potasu przy dodawaniu do mieszaniny reakcyjnej niewielkich ilości różnych substancyj (np. kwasów organicznych lub nieorganicznych). Przy dodawaniu tych substancyj do mieszaniny reakcyjnej wydziela się koloidalny kwas krzemowy, stabilizujący krople monomeru. Przypuszczamy, że w przypadku kwasów organicznych (akrylowy, metakrylowy) i metakrylanu metylu w polimeryzacyjnym układzie mogą tworzyć się ich pochodne, które powiększają stabilizację suspencji.

W niniejszym artykule omawiamy wyniki badania polimeryzacji styrenu (St), metakrylanu metylu (MAM) i ich mieszanin w roztworach wodnych krzemianu sodu. Metoda badania opisana została poprzednio [1]. Przy wyborze warunków przeprowadzenia reakcji polimeryzacji zostały wzięte pod uwagę rozmiary pereł polimerów (granulacja) i trwałość procesu. Okazało się, że optymalne warunki są następujące: stosunek fazy węglowodorowej do wodnej — 1 : 4, stężenie krzemianu sodu (w fazie wodnej) — 4%, stężenie inicjatora (nadtlenek benzoilu) w fazie węglowodorowej — od 1,0 do 1,5%, temp. — 80°C. W celu zbadania własności

* Praca wydana na podstawie umowy o współpracy, zawartej pomiędzy Uniwersytetem Marii Curie-Skłodowskiej a Uniwersytetem im. Iwana Franki.

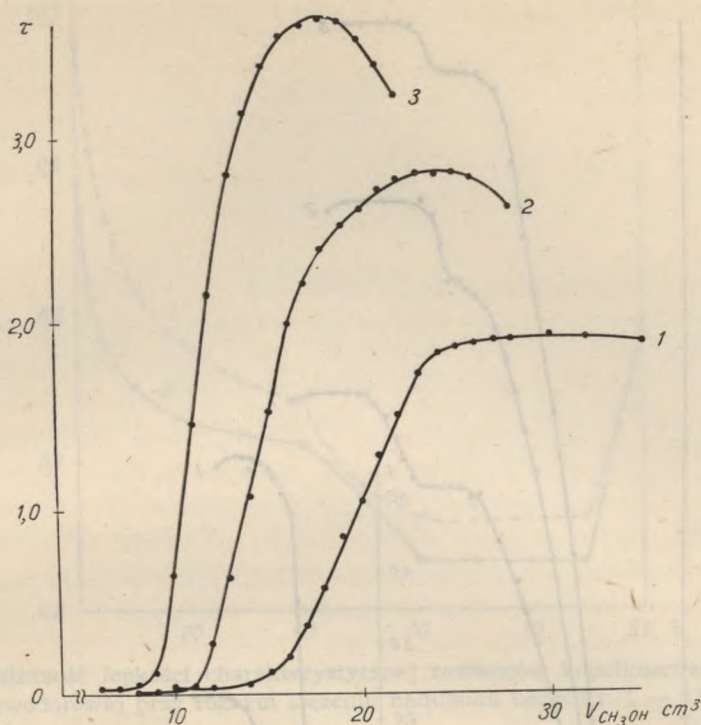
otrzymanych polimerów były one wytrącone z ich roztworów w chloroformie alkoholem metylowym i suszone w próżni do stałej wagi.

W wyniku przeprowadzonego badania stwierdzono, że trwałość reakcji polimeryzacji przy różnych początkowych stosunkach styrenu i metakrylanu (St : MAM) w fazie węglowodorowej jest różna. Zwiększenie się w niej ilości styrenu przedłuża czas polimeryzacji odpowiednio od 110 min. (MAM : St — 9 : 1) do 320 min. (MAM : St — 1 : 9). Czysty metakrylan metylu polimeryzuje się po 50 min., a czas polimeryzacji styrenu zwiększa się do 450 min.

W zależności od początkowego stosunku monomerów w mieszaninie reakcyjnej zmienia się także rozmiar pereł polimerów. Najmniejsze perełki (o średnicy 0,5 mm) otrzymane zostały w przypadku polimetakrylanu metylu, największe (o średnicy 4—5 cm) — polistyrenu. Rozmiary perełki produktów kopolimeryzacji są zawarte we wskazanych granicach, rosnąc przy zwiększeniu ilości styrenu w wyjściowej mieszaninie monomerów.

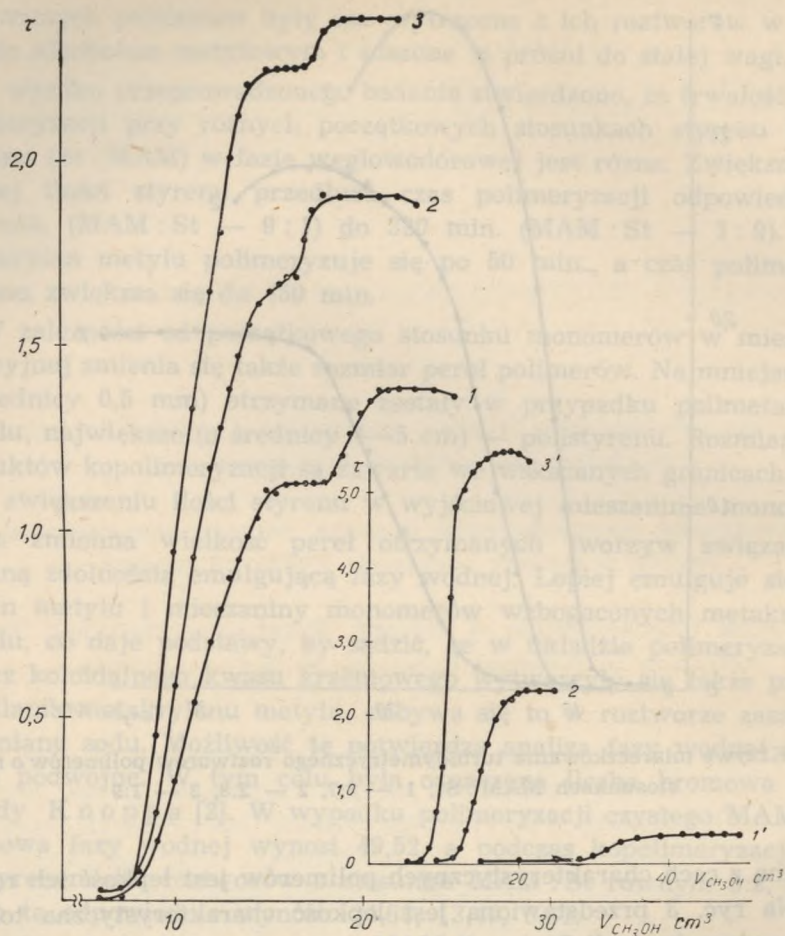
Ta zmienna wielkość pereł otrzymanych tworzyw związana jest z różną zdolnością emulgującą fazy wodnej. Lepiej emulguje się metakrylan metylu i mieszaniny monomerów wzbogaconych metakrylanem metylu, co daje podstawy, by sądzić, że w układzie polimeryzacyjnym oprócz koloidalnego kwasu krzemowego wytworzyły się także produkty zmydlenia metakrylanu metylu, odbywa się to w roztworze zasadowym krzemianu sodu. Możliwość tę potwierdza analiza fazy wodnej na wiązania podwójne. W tym celu była oznaczona liczba bromowa według metody Knoppa [2]. W wypadku polimeryzacji czystego MAM liczba bromowa fazy wodnej wynosi 49,52, a podczas kopolimeryzacji MAM ze styrenem dla roztworów o stosunku MAM : St równym 8:2, 6:4, 5:5 liczba ta odpowiednio wynosi: 24,68, 13,40, 6,81.

Wiadomo, że podczas polimeryzacji mieszaniny monomerów reakcja polimeryzacji może przebiegać w dwóch kierunkach — z tworzeniem się mieszaniny homopolimerów lub kopolimeru. Celem ustalenia natury otrzymanych tworzyw zastosowano miareczkowanie turbidymetryczne ich roztworów chloroformowych alkoholem metylowym, przeprowadzone za pomocą fotometru Pulfricha przy temp. 20°C [3]. Z ryc. 1, na której przedstawione są krzywe miareczkowania turbidymetrycznego, wynika, że intensywność rozpraszania światła (zmętnienie) roztworów polimerów w zależności od ilości metanolu zmienia się stopniowo. Dlatego właśnie można uważać, że substancje, otrzymane w opisanych niżej warunkach, są kopolimerami. Na ryc. 2 dla porównania pokazane są krzywe miareczkowania roztworów mieszanin homopolimerów — polimetakrylanu metylu (poli-MAM) z polistyrenem (poli-St) przy różnych ich stosunkach w roztworze.



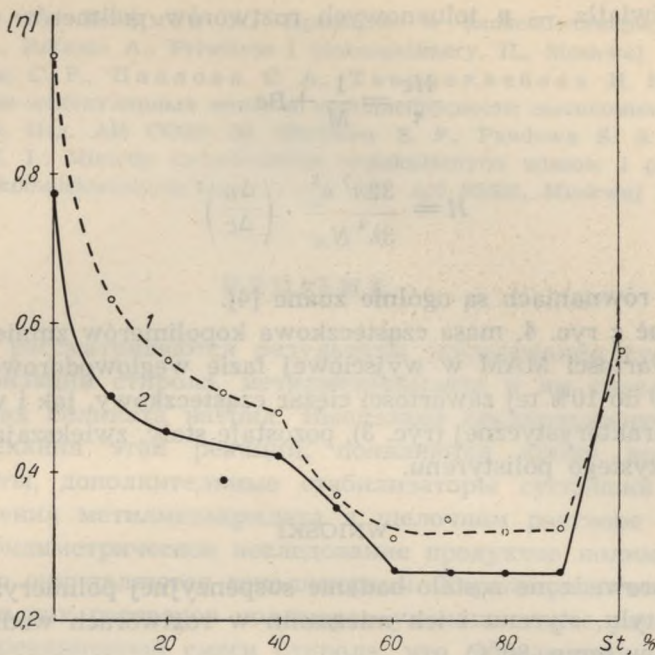
Ryc. 1. Krzywe miareczkowania turbidymetrycznego roztworów polimerów o różnych stosunkach MAM : St; 1 — 3:7, 2 — 2:8, 3 — 1:9

Jedną z cech charakterystycznych polimerów jest lepkość ich roztworów. Na ryc. 3 przedstawiona jest lepkość charakterystyczna toluenowych roztworów poli-St i poli-MAM oraz odpowiednich kopolimerów, otrzymanych przy różnej zawartości nadtlenu benzoilu w układzie polimeryzacyjnym (lepkość wyznaczano z pomocą wiskozymetru Ostwalda). Z tej ryciny widzimy, że krzywe, które opisują zależność lepkości charakterystycznej (η) od zawartości fazy węglowodorowej w przypadku tworzyw, otrzymanych tak przy 1,0% (krzywa 1), jak i przy 1,5% nadtlenu benzoilu (krzywa 2), zmieniają się jednakowo. Obydwie krzywe składają się z czterech odcinków. Na pierwszym z nich, leżącym w granicach od 10 do 40% St w fazie węglowodorowej lepkość charakterystyczna zmienia się powoli, dalej — w granicach od 40 do 60% — szybciej. W granicach od 60 do 90% St w mieszaninie wyjściowej lepkość pozostaje stała, zwiększając się znów tylko dla czystego polistyrenu. Taka zmiana lepkości charakterystycznej wykazuje, że między wielkością makrocząsteczek kopolimeru i zawartością mieszaniny wyjściowej mo-

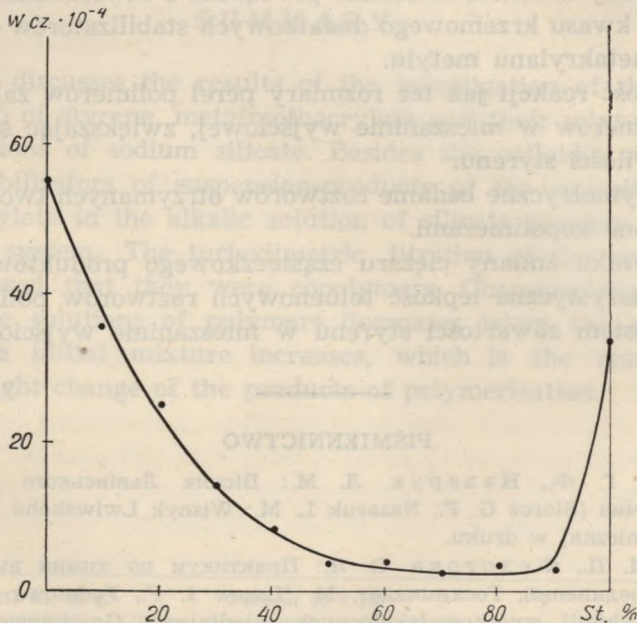


Ryc. 2. Krzywe miareczkowania turbidymetrycznego roztworów homopolimerów (poli-MAM i poli-St) i ich mieszanin; 1 — PMAM : PSt=2:1, 2 — PMAM : PSt=1:1, 3 — PMAM : PSt = 1:2, 1' — PMAM, 2' — MMA : St = 5:5, 3' — PSt.

nomerów istnieje pewna korelacja. Możliwe, że sekcje styrenu i metakrylanu metylu uporządkowują się w jakiś określony sposób, zależny od początkowego stosunku MAM i St w układzie reakcyjnym. Wydaje się prawdopodobne także przypuszczenie, że także powierzchnia koloidalnego kwasu krzemowego odgrywa pewną rolę przy tworzeniu się łańcuchów polimerów. Z tymi przypuszczeniami zgodne są wartości ciężaru cząsteczkowego otrzymanych tworzyw (ryc. 4). Ciężar cząsteczkowy został określony na podstawie wielkości zmętnienia — τ i współczynnika



Ryc. 3. Zależność lepkości charakterystycznej roztworów kopolimerów od składu fazy węglowodorowej przy różnym stężeniu nadtlenu benzoilu: 1 — 1,0%, 2 — 1,5%



Ryc. 4. Zależność ciężaru cząsteczkowego polimerów od składu fazy węglowodorowej

załamania światła — n toluenowych roztworów polimerów zgodnie ze wzorem:

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M} + Bc,$$

w którym

$$H = \frac{32\pi^3 n_o^2}{3\lambda^4 N_A} \cdot \left(\frac{\Delta n}{\Delta c} \right)^2$$

Symbole w równaniach są ogólnie znane [4].

Jak widać z ryc. 4, masa cząsteczkowa kopolimerów zmniejsza się aż do 50% zawartości MAM w wyjściowej fazie węglowodorowej. W granicach od 50 do 10% tej zawartości ciężar cząsteczkowy, jak i w wypadku lepkości charakterystycznej (ryc. 3), pozostaje stały, zwiększając się znów tylko dla czystego polistyrenu.

WNIOSKI

1. Przeprowadzone zostało badanie suspenzyjnej polimeryzacji metakrylanu metylu, styrenu i ich mieszanin w roztworach wodnych krzemianu sodu w temp. 80°C.

2. Stwierdzono, że zdolność emulgująca fazy wodnej jest lepsza w wypadku polimeryzacji metakrylanu metylu i mieszanin węglowodorów wzbogaconych MAM, co zostało powiązane z utworzeniem się oprócz koloidalnego kwasu krzemowego dodatkowych stabilizatorów — produktu zmydlenia metakrylanu metylu.

3. Trwałość reakcji jak też rozmiary pereł polimerów zależą od stonunku monomerów w mieszaninie wyjściowej, zwiększając się ze wzrostem w niej ilości styrenu.

4. Turbidymetryczne badanie roztworów otrzymanych tworzyw wskazuje, że są one kopolimerami.

5. W wyniku zmiany ciężaru cząsteczkowego produktów polimeryzacji charakterystyczna lepkość toluenowych roztworów polimerów maleje ze wzrostem zawartości styrenu w mieszaninie wyjściowej węglowodorów.

PIŚMIENNICTWO

1. Сторож Г. Ф., Назарук Л. М.: Вісник Львівського університету, Серія хімічна [Storoż G. F., Nazaruk L. M.: Wisnyk Lwiwśkoho uniwersytetu, Serija chemiczna] w druku.
2. Лосев И. П., Федотова О. Я.: Практикум по химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, М. [Losew I. P., Fedotowa O. J.: Praktikum po chemii wysokomolekularnych sojedinenij, Goschimizdat, Moskwa] 1959, s. 72.

3. Берлент У., Хофман А., Привитые и блоксополимеры, ИЛ., М. [Berlent U., Hofman A.: Priwityje i bloksopolimery, IL, Moskwa] 1963, s. 10.
4. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И.: Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М. [Rafikow S. P., Pawłowa S. A., Twierdochlebowa I. I.: Metody opriedielenija molekularnych wiesow i polidispersnosti wysokomolekularnych sojedinenij, Izd. AN SSSR, Moskwa] 1963, s. 81.

РЕЗЮМЕ

В работе рассматриваются результаты исследования суспензионной полимеризации стирола, метилметакрилата и их смесей в водных растворах силиката натрия. Высказано предположение, что во время протекания этой реакции, появляются кроме коллоидной кремнекислоты, дополнительные стабилизаторы суспензии — продукты омыления метилметакрилата в щелочном растворе силиката натрия. Турбидиметрическое исследование продуктов полимеризации показало, что они являются сополимерами. Характеристическая вязкость толуольных растворов полимеров уменьшается с увеличением в исходной реакционной смеси стирола, что связывается с изменением молекулярного веса полученных веществ.

SUMMARY

The paper discusses the results of the investigation of the granule polymerization of styrene, methylmethacrylate and their mixtures in the aqueous solutions of sodium silicate. Besides the colloidal silicic acid, additional stabilizers of suspension-products of the saponification of methylmethacrylate in the alkaline solution of silicate possibly appear in the reaction system. The turbidimetric titration of the solutions of polymers showed that they were copolymers. Characteristic viscosity of the toluene solutions of polymers decreases when the amount of styrene in the initial mixture increases, which is the result of the molecular weight change of the products of polymerization.

