

ВЛИЯНИЕ ГЛИНЯНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА СКОРОСТЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТИЛМЕТАКРИЛАТА

Ключевые слова: бутилметакрилат (БМА), композиционные материалы, наполнитель, окклюзия, радикальная полимеризация.

Аннотация. Принцип получения композиционных полимерных материалов заключается в создании заранее заданной комбинации двух и более различных фаз (наполнителей и матрицы) с помощью каких-либо технологических приемов. В результате наполнения получают полимерные материалы, основные физические и механические свойства которых существенно отличаются от свойств матрицы. Одним из способов получения композиционных материалов является проведение полимеризации в присутствии наполнителя. Введение наполнителя может влиять на свойства реакционной среды, что приводит к изменению кинетических характеристик процесса полимеризации и свойств полученной композиции.

Полимеризация в массе – это способ проведения полимеризации, при котором исходный мономер находится в жидкой фазе в неразбавленном виде. Реакционная система при полимеризации в массе может быть гомогенной и гетерогенной. Система мономер – наполнитель является гетерогенной.

Полимеризация в массе получила широкое распространение в промышленности, при этом в большинстве случаев процесс ведут до высоких степеней конверсий, т.е. превращения мономера в полимер. На глубоких конверсиях проявляются специфические особенности. Так, для блочной полимеризации характерна аномальная зависимость скорости процесса и молекулярной массы полимера от глубины превращения мономера. Это явление в радикальной полимеризации получило название гель-эффекта. Гель-эффект в различной мере присущ всем мономерам, но в наибольшей степени тем из них, которые плохо растворяют или совсем не растворяют образующийся полимер. Гель-эффект связан с диффузионными затруднениями, обусловленными

ми быстрым увеличением вязкости среды и, как правило, сопровождается повышением молекулярной массы полимера[2, с. 8–9].

По существу, это универсальный принцип создания полимерных композиционных материалов с новым комплексом физических и механических свойств, определяемых микрогетерогенностью системы и фазовыми взаимодействиями на границе раздела фаз полимер – наполнитель. При этом свойства композиционного материала зависят от свойств наполнителя практически в той же степени, что и от свойств исходного полимера[2, с. 10].

Один из способов получения армированных и наполненных пластиков – проведение реакции полимеризации или поликонденсации в присутствии волокнистого или дисперсного наполнителя с сильно развитой поверхностью. Процесс образования линейного или сетчатого полимера в присутствии твердого тела протекает иначе, чем в его отсутствие. Поэтому перенос данных об образовании того или иного полимера (скорость реакции, ММР, микроструктура цепи, густота пространственной сетки) или об отверждении связующего в чистом виде на наполненные системы можно делать только приблизительно. Практически же необходимо учитывать влияние границы раздела на реакции синтеза линейных полимеров и отверждения связующих в присутствии наполнителя[1, с. 260].

Объектом исследования служил бутилметакрилат (БМА) в присутствии порошкообразного пористого наполнителя (красной глины), содержащий 1 % инициатора (ДАК). Полимеризацию проводили при 60 °С.

Основной причиной изменения условий синтеза линейных полимеров и отверждения связующих в присутствии наполнителей является адсорбционное взаимодействие мономеров и олигомеров с поверхностью, отражающееся как на кинетике реакции, так и на конечных свойствах сформировавшегося полимера [1, с. 259].

При радикальной полимеризации, инициируемой вещественным инициатором, скорость реакции инициирования зависит от того, каким образом инициатор связан с поверхностью. В случае химической прививки инициаторов к поверхности твердых тел скорость распада инициатора значительно снижается. Это связано, очевидно, с уменьшением числа степеней свободы его молекул, что препятствует диффузионному разделению радикальной пары. Ограничение подвижности и рекомбинации связанных поверхностью радикалов приводит к снижению скорости и эффективности полимеризации. Скорость термораспада инициаторов и эффективность инициирования зависят от характера их адсорбционного взаимодействия с поверхностью, что, в свою оче-

редь, определяется химической природой поверхности и инициатора. Следует отметить, что в отличие от хемосорбционного взаимодействия, физическая адсорбция инициаторов не приводит к снижению скорости распада инициатора – она остается такой же или даже возрастает. В ряде случаев, в зависимости от химической природы поверхности при полимеризации с участием пероксидных и азосоединений, добавка высокодисперсных кремнеземов оказывает ускоряющее действие на свободно радикальную полимеризацию виниловых мономеров. Причиной ускорения полимеризации может быть также активация молекул мономеров в результате комплексообразования их функциональных групп с ОН-группами, содержащимися на поверхности многих минеральных наполнителей. Другим фактором является ориентация молекул мономеров на поверхности и стабилизации макрорадикалов. Это приводит к затруднению реакций обрыва цепи из-за снижения подвижности в адсорбционном слое. Поскольку влияние наполнителя связано с воздействием его поверхности, особо важную роль играет его дисперсность.

Обобщая результаты, полученные многими авторами, можно сказать, что особенностью протекания синтеза полимеров в присутствии твердой поверхности является прежде всего адсорбция исходных мономеров или олигомеров на поверхности твердого тела. Величина адсорбции зависит от природы поверхности и мономера. Скорость полимеризации нелинейно зависит от времени, что обусловлено одновременным протеканием полимеризации не только на поверхности, но и в объеме мономера. Введение наполнителя приводит к изменению молекулярно-массового распределения благодаря изменению соотношения констант элементарных реакций (затруднение рекомбинации радикалов, обрыв на поверхности). Протекание адсорбционных процессов может привести к любому изменению скорости реакции образования полимера в широких пределах за счет изменения соотношения концентраций в поверхностном слое вследствие ряда факторов: различной адсорбируемости участников реакции; уменьшения молекулярной подвижности реагирующих молекул за счет адсорбции; образования промежуточных соединений с другой реакционной способностью. Физические связи, образующиеся между поверхностью и компонентами реакционной системы, могут влиять на структуру реакционной среды и получаемого полимера [1, с. 260].

В гетерогенных условиях константы скоростей всех элементарных реакций будут уменьшаться, но в первую очередь это коснется реакции бимолекулярного обрыва. Взаимодействие окклюдированных радикалов друг с другом будет происходить только в том случае, если

они окажутся на поверхности полимерных частиц. В результате заметного снижения скорости обрыва цепи и общая скорость полимеризации, и молекулярная масса возрастают с увеличением конверсии. При сильной окклюзии полимер может содержать захваченные «живые» радикалы, которые можно идентифицировать методом ЭПР [2, с. 13].

Предполагается, что полимерные радикалы при переходе в конденсированную фазу в значительной степени теряют свою активность, т. к. реакционный центр может оказаться «замурованным» (окклюдируемым) в массе полимера. Степень окклюзии нельзя определить точно, однако очевидно, что она будет зависеть от структуры полимера, степени его набухания в реакционной среде, слипаемости (коалесценции) полимерных частиц и т. д. В одних случаях полимерная фаза может оказаться рыхлой и хорошо проницаемой для мономера (поливинилхлорид, полиэтилен выше точки его плавления), в других – непроницаемой (полиакрилонитрил при низких температурах) [2, с. 14].

Целью работы было изучение влияния наполнителя – глины, различной степени обжига, на кинетику радикальной полимеризации бутилметакрилата (БМА). Полимеризация БМА происходит по радикальному механизму и при достижении определенной степени конверсии наблюдается самопроизвольное возрастание скорости процесса, т. е. гель-эффект. Гель-эффект связан с диффузионными затруднениями, обусловленными быстрым увеличением вязкости среды и, как правило, сопровождается повышением молекулярной массы полимера.

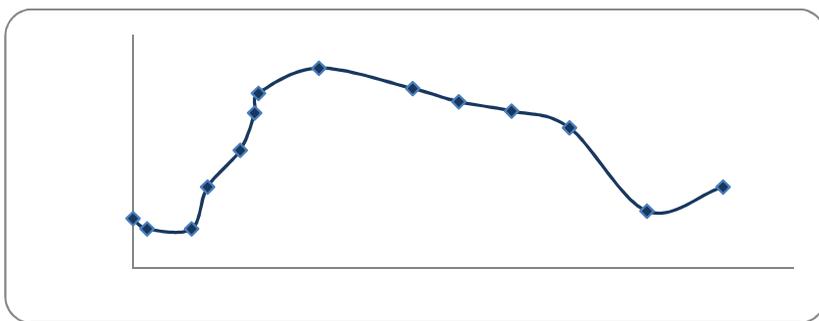


Рисунок 1 – Зависимость скорости полимеризации бутилметакрилата (60 °С, 1 % ДАК) от объемного содержания красной необожженной глины

Малые количества (до 1,5 об. %) глины не изменяют скорость полимеризации БМА (рис. 1). Однако при увеличении содержания глины (необожженной и обожженной) до 4 об. % скорость полимеризации БМА повышается. При дальнейшем увеличении содержания наполнителя в реакционной массе наблюдается резкое снижение скорости полимеризации метакрилата. Подобное влияние наполнителя на скорость может объясняться тем, что скорость полимеризации зависит от количества инициатора. При введении наполнителя возможна адсорбция инициатора и растущих радикалов поверхностью наполнителя, что влечет за собой уменьшение количества столкновений активных радикалов с мономером и, как следствие, снижение скорости полимеризации. Введение твердых частиц наполнителя затрудняет диффузию макрорадикалов и тем самым уменьшает возможность обрыва макроцепи путем их рекомбинации или диспропорционирования. В результате молекулярная масса полимера в присутствии наполнителя возрастает по сравнению с ненаполненной системой на порядок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров. М.: Химия, 1991, 260 с.
2. Основы технологии синтеза полимеризационных материалов: Текст лекций / ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т: Иваново, 2006, С. 8–14.
3. Yu S.-H., Yoshimura M., Moreno J. M. C. et al. Langmuir. 2001. V. 17. P. 1700–1707.

EFFECT OF CLAY FILLER ON THE SPEED OF BUTYL METHACRYLATE POLYMERIZATION

Keywords: *butyl methacrylate, composite materials, filler, occlusion, radical polymerization.*

Annotation. *The principle of obtaining composite polymeric materials is to establish a predetermined combination of two or more different phases (the matrix and filler) using several technological methods. The OBTAINED result are filled polymeric materials, the basic physical and mechanical properties which differ significantly BY the properties FROM the matrix. One method of producing composite materials is to conduct the polymerization in the presence of the filler. The introduction of filler may affect the properties of the reaction medium, which leads to a change in the kinetic characteristics of the polymerization process and the properties of the resulting composition.*

РУКАВИШНИКОВА ВАЛЕНТИНА НИКОЛАЕВНА – преподаватель кафедры «Основы сельского хозяйства, химии и экологии» Нижегородский государственный инженерно-экономический институт, Россия, Княгинино, (osnovsh@yandex.ru).

RUKAVISHNIKOVA VALENTINA NIKOLAEVNA – lecturer of the chair «Bases of agriculture, chemistry and ecology» Nizhny Novgorod state engineering and economic institute, Russia, Knyaginino, (osnovsh@yandex.ru).
