

УДК: 544.143:537.17.084

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПАВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ МОНОМЕР/ВОДА

*И.А. Грицкова, профессор, **Г.А. Симакова, профессор,

Н.И. Прокопов, проректор по учебной работе, **Т.С. Соловьева, старший научный сотрудник, *Е.В. Матвеев, аспирант, *А.С. Бирлов, студент

*кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С. С. Медведева

** кафедра Коллоидной химии им. С. С. Воюцкова

МИТХТ им. М. В. Ломоносова

e-mail: prokopov@mitht.ru

В работе рассмотрены коллоидно-химические свойства эмульгаторов различной природы на границе стирол/вода, изопрен/вода, и смесь стирола с изопреном/вода и показано, что дисперсный состав исходной эмульсии определяет механизм образования ПМЧ.

Colloid-chemical properties of surface active substances of different nature on the boundary of styrene/water, isoprene/water, mixture of styrene and isoprene/water are discussed. It was shown that the mechanism of creation polymer-monomer particles are depending from composition of emulsion

Ключевые слова: полимеризация, мономер, кинетика, полимерно-мономерные частицы, поверхностно-активные вещества.

Keywords: polymerization monomer, kinetics, surface-activ material, polymeric- monomeric particles

В эмульсионной гетерогенной системе все закономерности процесса определяются не только обычными кинетическими параметрами, такими как концентрации и реакционная способность мономеров и радикалов, но и факторами, определяющими формирование самой системы. Состав исходной эмульсии определяется интенсивностью дробления мономера, которая, в свою очередь, зависит от величины межфазного натяжения $\sigma_{1,2}$ и скорости перемешивания. При интенсивном дроблении капель мономера и эффективном протекании его микроэмульгирования концентрация микрокапель мономера может быть определяющей, и они становятся основным источником формирования полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) при попадании в них свободных радикалов. Таким образом, качественные представления Хааркинса – Юрженко о составе эмульсии и основной доли мицелл ПАВ в образовании ПМЧ были изменены. Эмульсии гидрофобных мономеров, полученные в присутствии ионогенных ПАВ обычно состоят из микрокапель мономера и мицелл эмульгатора, содержащих сольubilизированный мономер, из которых могут образовываться полимерно-мономерные частицы, и макрокапель, служащих резервуаром мономеров для полимеризующихся ПМЧ [1]. При сополимеризации мономеров способ формирования ПМЧ (из микрокапель мономера или из мицелл эмульгатора) должен влиять и на состав сополимера. Эти предположения основаны на том, что в микрокаплях мономера массовое соотношение сомономеров соответствует заданному рецептом сополимеризации, а в мицеллах эмульгатора оно будет определяться

растворимостью мономеров в углеводородном ядре мицелл ПАВ [2]. Таким образом, на начальной стадии процесса состав сополимеров, образованных в мицеллах ПАВ и микрокаплях мономера, будет различаться, что приведёт к последующему изменению концентрации сомономеров в ПМЧ в течение полимеризации и их состава и может быть причиной изменения физико-механических свойств сополимеров.

На примере сополимеризации изопрена с нитрилом акриловой кислоты было показано, что состав сополимеров существенно зависит от условий образования полимерно-мономерных частиц [2]. При образовании ПМЧ из мицелл эмульгатора (к водному раствору эмульгатора добавляли сомомеры в количествах, соответствующих их сольubilизации в мицеллах ПАВ) сополимер, полученный при низких конверсиях мономеров ($\approx 10\%$), был обогащён акрилонитрилом, его содержание составляло 63%. При проведении сополимеризации этих мономеров обычным способом, когда мономер эмульгируют водным раствором ПАВ, образование полимерно-мономерных частиц происходит и из мицелл ПАВ и из микрокапель мономера, при этой же конверсии ($\approx 10\%$) мономеров в составе сополимера содержалось 13% акрилонитрила. При формировании ПМЧ из микрокапель мономера характер изменения состава сополимера был близок к теоретическому и не менялся в ходе сополимеризации. Отличительной особенностью полученных латексов была их высокая стабильность к термическим и механическим воздействиям, узкое распределение частиц по размерам. Эти результаты открывают перспективу улучшения свойств латексов.

Представлялось интересным выяснить, наблюдаются ли подобные закономерности при сополимеризации изопрена со стиролом. Для проведения этих исследований прежде всего необходимо было определить условия, при которых образование ПМЧ происходило бы из микрокапель мономера. Исследования были начаты с изучения коллоидно-химических свойств эмульгаторов на границе – стирол/вода, стирол-изопрен/вода с целью выявления условий получения высокодисперсных эмульсий. Коллоидно-химические свойства эмульгаторов на границе стирол/вода достаточно подробно изучены и описаны в литературе, а на границе изопрен/вода и смеси изопрен, стирол/вода представлены весьма скудно. Отсутствуют эти данные и для эмульгаторов, используемых в процессе синтеза диен-стирольных латексов.

Изопрен является гидрофобным мономером (растворимость в воде составляет 0.07% масс.), он обладает высокой летучестью и низким поверхностным и межфазным натяжением. Величина межфазного натяжения на границе изопрен – вода далека от значения $\sigma_{1,2}$, наблюдаемого на границе со стиролом и другими неполярными углеводородами. При добавлении к стиролу изопрена межфазное натяжение уменьшается, и если на границе стирол/вода оно составляет 42 мН/м, то на границе изопрен/вода $\sigma_{1,2}=7$ мН/м (рис. 1)

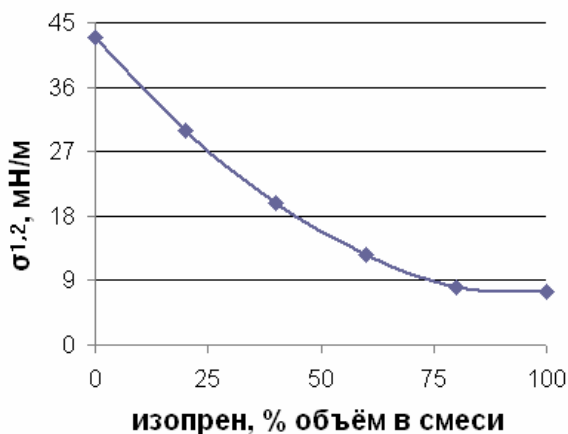


Рис. 1. Изменение межфазного натяжения в системе стирол-изопрен-вода при различном соотношении мономеров в смеси.

В табл. 1 и на рисунках 2, 3 представлены коллоидно-химические свойства выбранных для исследования эмульгаторов различной природы на границах стирол/вода, изопрен/вода и смеси изопрен, стирол/вода, а также литературные данные. Показано, что для всех исследованных ПАВ межфазное натяжение на границе изопрен – водный раствор ПАВ

существенно ниже, чем на границе стирол – водный раствор ПАВ. Наиболее эффективное снижение межфазного натяжения (до 0.8 мН/м) наблюдается на границе изопрен – водный раствор алкилсульфоната натрия, Е-30. На границе стирол – водный раствор Е-30 в тех же условиях межфазное натяжение составляет 3 мН/м.

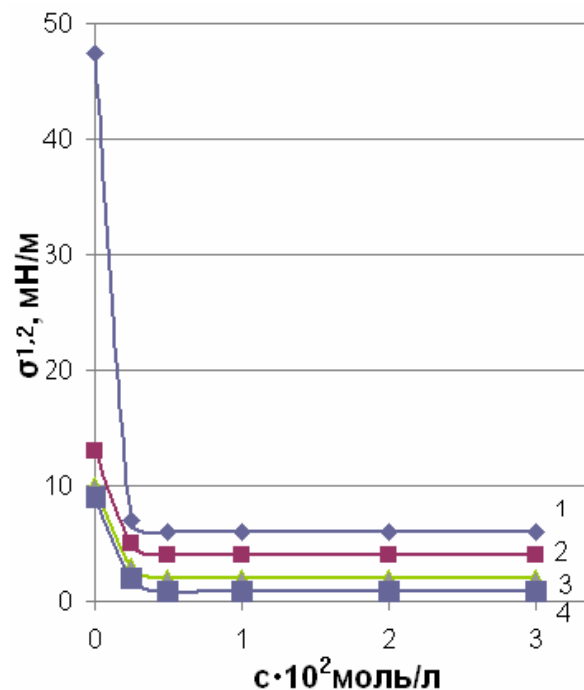


Рис. 2. Изотермы межфазного натяжения водных растворов Е-30 на границе со смесью мономеров при различном соотношении стирола и изопрена. 1 – стирол, 2 – Ст:Из=65:35, 3 – Ст:Из=30:70, 4 – Изопрен.

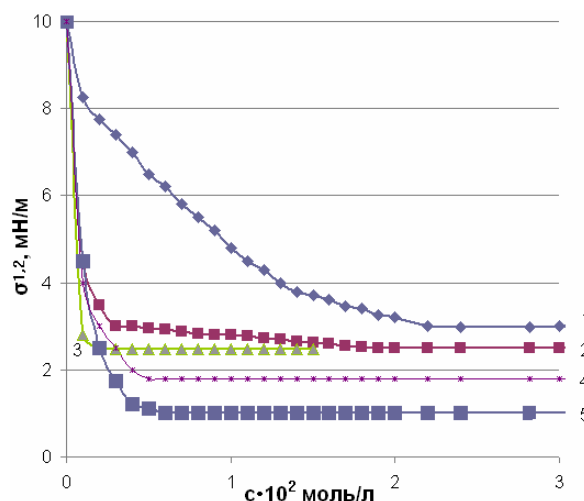


Рис. 3. Изотермы межфазного натяжения водных растворов эмульгаторов различной природы на границе со смесью стирола и изопрена [стирол:изопрен=30:70(об)]

1 – К мыло канифоли, 2 – ОП-10, 3 – Ц-20, 4 – Ц-40, 5 – Е-30.

Наиболее существенные различия в зависимостях межфазного натяжения от

концентрации эмульгатора, полученные при различных соотношениях стирола и изопрена в смеси мономеров, наблюдаются при низких концентрациях эмульгатора ($C_{эм} \leq KKM$). Величина $\sigma_{1,2}$, являющаяся критерием, который позволяет оценить изменения, происходящие на границе раздела фаз при изменении природы мономерной фазы, уменьшается с увеличением содержания изопрена в смеси мономеров.

Поверхностная активность эмульгаторов различной природы и их способность к мицеллообразованию и адсорбции на меж-фазной поверхности понижается по мере увеличения содержания изопрена в смеси. Площадь, занимаемая одной молекулой эмульгатора в насыщенном адсорбционном слое, при этом

значительно возрастает; работа адсорбции существенно не меняется.

Сравнение изотерм межфазного натяжения водных растворов ПАВ разной природы на границе со смесью стирола с изопреном, взятых в объёмном соотношении 30:70, показывает (рис. 2, 3), что самое низкое межфазное натяжение (0.8 мН/м) наблюдается в присутствии Е-30, на границе смесь мономеров – раствор канифольного мыла σ_{min} составляет 6 мН/м. Наибольшую поверхностную активность в этих условиях проявляет неионный эмульгатор Ц-40 (43 мН·м²/моль). Поверхностная активность канифольного мыла более, чем на порядок, меньше и составляет 0.85 мН·м²/моль.

Таблица 1. Коллоидно-химические свойства эмульгаторов на границе двух фаз.

Эмульгатор	Мономеры, массовые соотношения (%)	ККМ, моль/м ³	$\Gamma_{max} \cdot 10^6$, моль/м ²	S_{min} , Å ²	G, мН/моль м ²	E, кДж/моль
Е-30	Стирол	2.1	4.5	37	32.0	22.6
	Ст:Из=65:35	1.6	1.72	97	15.2	20.8
	Ст:Из=30:70	3.31	1.64	101	7.1	19.0
	Изопрен	5.37	0.82	202	4.0	17.6
Калиевое мыло канифоли	Стирол	24.0	3.92	42		
	Ст:Из=30:70	25.1	1.15	144	0.85	13.8
	Изопрен	32.4	1.17	142	0.72	13.4
ОП-10	Стирол	0.5	2.46	67	110	25.6
	Ст:Из=30:70	2.24	0.92	181	8.6	19.5
Ц-40	Стирол	0.12	1.38	120	700	30.1
	Ст:Из=30:70	0.5	0.70	238	43.5	23.4
П 228	Стирол	3.98	2.3	7.2	111	
ДССН	стирол	6.3	5.7	29.0	30.1	
Na соль жирных кислот	Ст:Из=30:70	31.6	1.22	136	1.2	14.6

ККМ – критическая концентрация мицеллообразования; Γ_{max} – максимальная адсорбция Гиббса; S_{min} – площадь, занимаемая молекулой ПАВ в насыщенном адсорбционном слое; G – поверхностная активность; E – энергия адсорбции.

Низкое межфазное натяжение на границе изопрен-стирол/водный раствор ПАВ, предполагает высокую дисперсность эмульсии.

Дисперсный состав изопренстирольных эмульсий, полученных при разном массовом соотношении сомономеров, приведён в табл. 2 в виде процентного содержания в эмульсии частиц с определённым среднечисловым диаметром. Видно, что по мере увеличения количества изопрена диаметр частиц уменьшается, и их

содержание в эмульсии увеличивается. Так, в эмульсиях изопрена, стабилизированных Е-30, содержится 90% капель со средними диаметрами до 2 мкм, в то время как в эмульсиях стирола, стабилизированных Е-30, содержится лишь 35% капель с такими диаметрами. В эмульсиях, стабилизированных калиевым мылом канифоли, число капель с диаметром до 2 мкм составляет для изопрена и стирола 70% и 47%, соответственно.

Таблица 2. Значения среднечисловых диаметров микрокапель мономеров и процентное содержание высокодисперсной фракции частиц в эмульсиях.

Стирол :Изопрен, массовые соотношения.										
Мономер	Изопрен		Стирол		30:70		50:50		70:30	
Эмульгатор	d	% сод	d	% сод	d	% сод	d	% сод	d	% сод
Е-30	2.4	90	8.7	35	4.0	50	4.5	60	5.5	70
КМК	3.5	70	6.3	47	3.7	50	4.0	60	5.3	65
ОП-10	2.5	65	3.2	45	2.6	55	3.0	64	3.6	65
П-228	2.6	70	3.1	45	2.8	58	2.8	64	2.9	65
Ц-40	2.6	72	3.1	42	2.8	55	2.8	62	2.9	68

Содержание высокодисперсной фракции частиц в эмульсиях мономеров определяли методом разрушения эмульсии в поле центробежных сил. Количество эмульсии, которое сохранялось без разрушения, характеризовало объём высокодисперсной фракции. Оказалось,

что наибольшей устойчивостью обладают эмульсии стирола, полученные в присутствии ПАВ, растворимых в мономерной и водной фазах. Устойчивость эмульсий стирола в 5 раз выше, чем эмульсий изопрена и его смеси со стиролом. (табл. 3, рис. 4-7)

Таблица 3. Агрегативная устойчивость эмульсий в поле центробежных сил (мин), и значения коэффициентов распределения эмульгатора по фазам.

эмульгатор	Мономер	Стирол	Ст:Из=50:50	Изопрен	Кр=См/Своды Стирол	Кр=См/Своды изопрен
Калиевое масло канифоли		440	300	80	0,2	0,5
ОП-10		170	108	18	0,12	0,71
Ц-40		74	22	15	0,14	0,9
Е-30		50	28	14	0,001	0,46
П-228		200	80	20	0,01	0,5

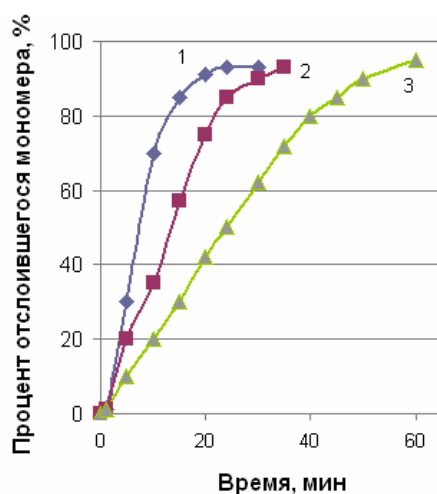


Рис. 4. Зависимость количества отслоившегося мономера от времени. Эмульгатор Е-30. 1 – Изопрен, 2 – Ст:Из=70:30, 3 – стирол.

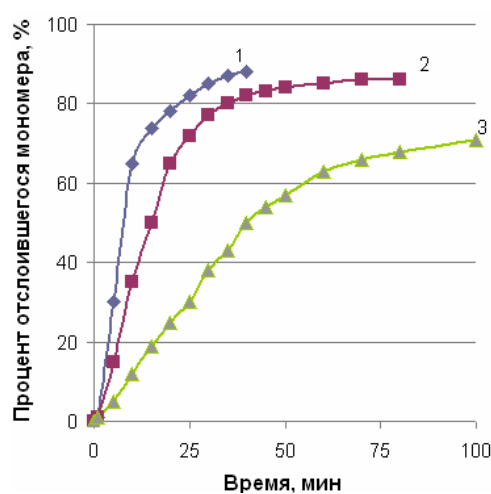


Рис. 5. Зависимость количества отслоившегося мономера от времени. Эмульгатор Ц-40. 1 – изопрен, 2 – Из:Ст=50:50, 3 – Стирол.

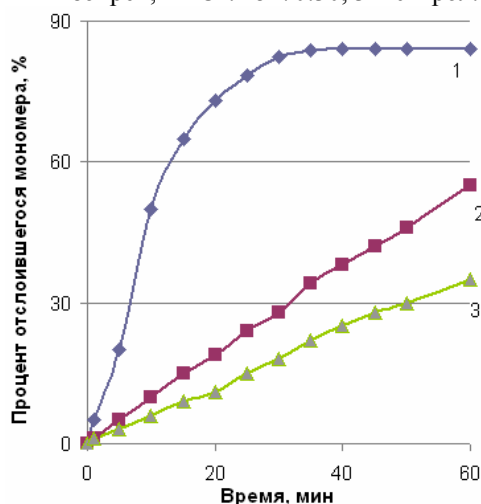


Рис. 6. Зависимость количества отслоившегося мономера от времени. Эмульгатор ОП-10. 1 – изопрен, 2 – Из:Ст=50:50, 3 – Стирол.

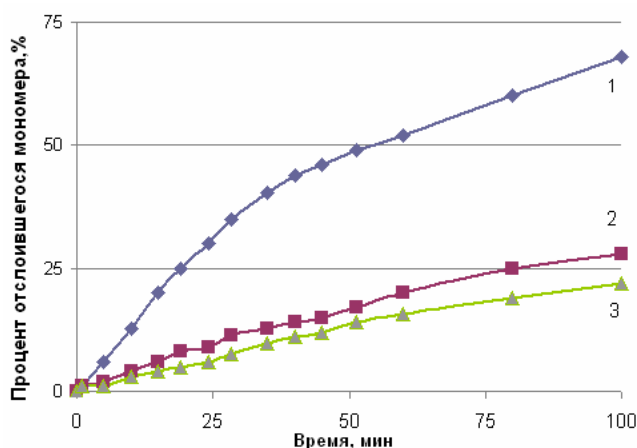


Рис. 7. Зависимость количества отслоившегося мономера от времени. Эмульгатор калиевое мыло канифоли. 1 – изопрен, 2 – Из:Ст=50:50, 3 – Стирол.

Разная устойчивость эмульсий мономеров, полученных в присутствии эмульгаторов различной природы, объясняется тем, что в

эмульсии, где ПАВ перераспределяется между мономерной и водной фазами согласно растворимости в них, образуется микроэмульсия,

служащая структурно-механическим фактором устойчивости, повышающим её стабильность.

Кинетику образования микроэмульсии изучали в статических условиях (без перемешивания) на межфазной границе при равных массовых концентрациях ПАВ различной природы (4% масс.). Данные по нарастанию слоя микроэмульсии на границе раздела стирол – водный раствор ПАВ, изопрен –

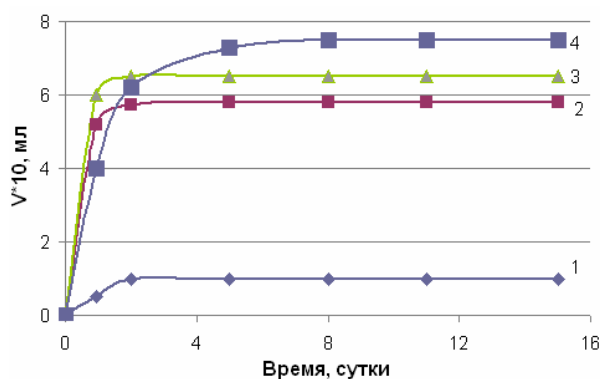


Рис. 8. Микроэмульгирование на границе изопрен - водный раствор ПАВ.

1 – Е-30, 2 – Ц-40, 3 – ОП-10, 4 – Калиевое мыло канифоли.

Сравнение данных по кинетике формирования микроэмульсии на границе мономер/водный раствор ПАВ показало, что объём микроэмульсии, образующийся на границе изопрен/водный раствор ПАВ примерно в 3 раза меньше, чем на границе стирол/водный раствор тех же ПАВ. Все эмульсии изопрена вне зависимости от природы эмульгатора, характеризуются крайне низкой устойчивостью и разрушаются в поле центробежных сил почти полностью. Устойчивость диенстирольных эмульсий, стабилизированных конкретным эмульгатором, определяется долей изопрена в мономерной смеси. Устойчивость эмульсий уменьшается по мере увеличения количества изопрена. Из литературных данных известно [1], что скорость перераспределения более растворимых в воде, чем в мономере, ПАВ из углеводорода в воду на порядок превышает скорость их перераспределения из воды в углеводород. Это означает, что введение в мономер эмульгатора, преимущественно растворимого в воде, приведёт к созданию неравновесных условий на границе раздела мономер-вода и образованию микроэмульсий. Использование этого приёма для приготовления эмульсий гидрофобных мономеров поз-

водный раствор ПАВ, приведённые на рис 8.9 показывают, что в присутствии ПАВ, растворимых в обеих фазах эмульсии, ОП-10, Ц-40 и канифолевого мыла, наблюдается образование на границе раздела фаз большого количества микроэмульсии. Известно, что в присутствии нерастворимого в мономере Е-30 микроэмульсия стирола и изопрена практически не образуется.

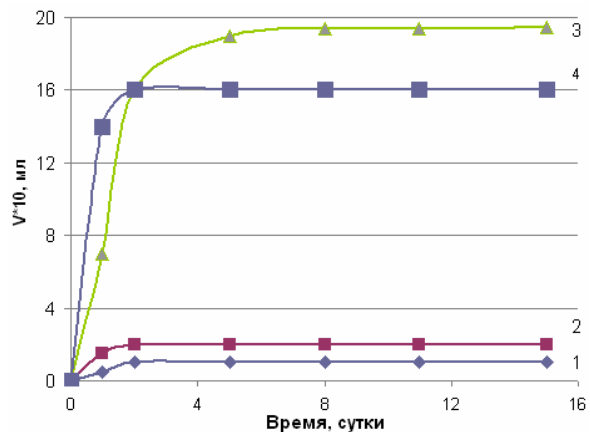


Рис. 9. Микроэмульгирование на границе стирол - водный раствор ПАВ.

1 – Е-30, 2 – Ц-40, 3 – ОП-10, 4 – Калиевое мыло канифоли.

волило объяснить формирование полимерно-мономерных частиц преимущественно из микрокапель мономера и получить полимерные суспензии с узким распределением частиц по этим размерам.

Представлялось интересным выяснить возможность создания этим способом эмульсии изопрена со стиролом, состоящей из микрокапель. Неионные эмульгаторы растворяли в мономерах, а нерастворимый в мономерах Е-30 предварительно растворяли в метаноле, этаноле или жидкой фракции спиртов $C_{10}-C_{13}$. Вначале было изучено изменение межфазного натяжения на границе мономер – водный раствор эмульгатора и раствор эмульгатора в мономере – вода. Наблюдаемые изменения межфазного натяжения на границе стирол – вода при введении эмульгаторов в разные фазы эмульсионной системы подтвердило известные литературные данные: введение в мономер как ионогенного, так и неионогенного эмульгатора приводит к дополнительному понижению межфазного натяжения (σ_{12}), т.е. при перераспределении эмульгатора из мономера через границу раздела фаз в воду его концентрация на межфазной поверхности становится больше равновесной (табл. 4, рис. 10, 11)

Таблица 4. Коллоидно-химические свойства ПАВ при различных способах введения эмульгаторов в систему.

ПАВ	Способ введения ПАВ $\Xi=4\%$ масс в расчёте на мономер	ККМ, моль/м ³	$\Gamma_{\max} 10^6$ моль/м ²	$S_{\text{гипн}},$ Å ²	G, мН/моль м ²	σ , мН/м	E, кДж/моль
Е-30	В воду	2.1	4.5	37	22.6	6.0	22.6
	В стирол		13.7	12	278.0	2.0	27.9
ОП-10	В воду	0.5	24.6	67	100	3.0	25.6
	В стирол		16.0	10	390.0	0.2	28.7
Ц-40	В воду	2.24	0.92	180	8.6	2.5	19.5
	В стирол				88	0.5	25.1
П 228	В воду	0.043	2.42	69	730	12.0	30.2
	В стирол	0.046			1000	5.0	31.0

G – поверхностное натяжение; остальные обозначения см. табл. 1.

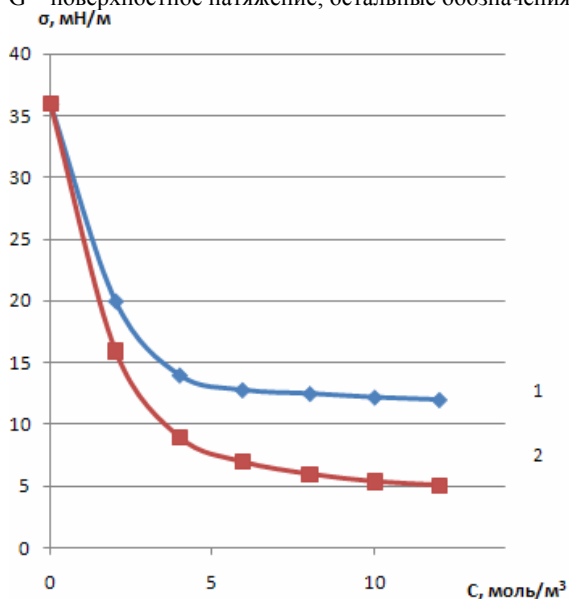


Рис. 10. Изотермы межфазного натяжения на границе раздела фаз. Мономер – смесь стирола и изопрена в соотношении 30:70 по объёму.
1 – Стирол – водный раствор П 228, 2 – раствор П 228 в стироле – вода.

Известно, что понижение межфазного натяжения при диффузии молекул ПАВ из углеводородной фазы в водную приводит к интенсивному микроэмульгированию на границе двух фаз. И действительно, наши данные по получению микроэмульсии на межфазной поверхности в статических условиях подтвердили литературные данные о том, что интенсивность процесса образования микроэмульсии зависит от способа введения эмульгатора. Так в случае растворения ионного эмульгатора Е-30 в воде микроэмульсия практически не образуется, наблюдается лишь тонкий белый поясик вблизи поверхности стекла.

Влияние микроэмульсии на устойчивость эмульсий стирола и его смесей с изопреном оценивали по кинетике их разрушения в поле центробежных сил. При введении Е-30 в

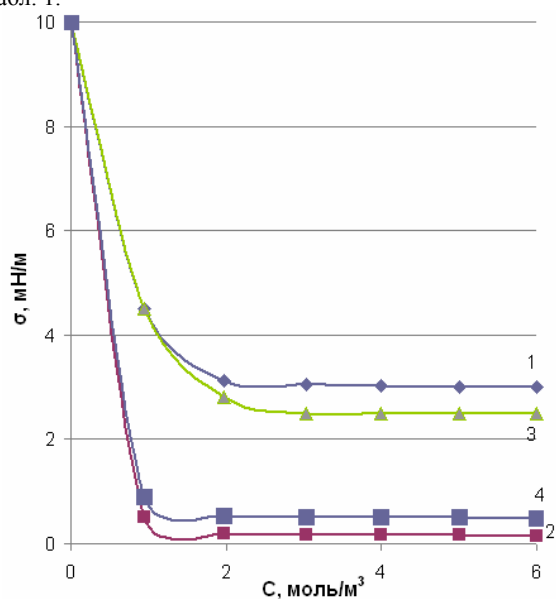


Рис. 11. Изотермы межфазного натяжения на границе раздела фаз.

1 – мономер – водный раствор ОП-10, 2 – Раствор ОП-10 в мономере – вода, 3 – мономер/водный раствор Ц-40, 4 – Смесь стирола с изопреном, Ст:Из=30:70/ водный раствор ОП-10.

мономер устойчивость эмульсий заметно увеличивается: устойчивость стирольных эмульсий увеличивается в 8 раз, а изопрен – стирольных в 5 раз. Полученные результаты однозначно указывают на то, что в исходной эмульсии присутствуют микрокапли мономера и их содержание определяется способом получения эмульсий.

Для выяснения роли мицелл эмульгатора в образовании ПМЧ было необходимо изучить солюбилизацию мономеров в мицеллах эмульгатора различной природы, так как подобные данные в литературе отсутствуют. Солюбилизацию определяли рефрактометрически при 20 °С [3]. Оказалось, что величина равновесной солюбилизации изопрена при одинаковой массовой концентрации эмульгатора, равной 4% масс., достигается через 2-3 часа и составляет всего 0.5 + 1.5 мл/100 мл

раствора. Величина равновесной солюбилизации стирола в мицеллах эмульгаторов Е-30 и ОП-10 превышает значение этой величины для изопрена на $\approx 25\%$.

Таким образом, можно получать разный состав исходной эмульсии путём выбора природы эмульгатора и способа образования эмульсии. Эмульсия будет состоять из мицелл эмульгатора, микрокапель и макрокапель мономера, но их соотношение может изменяться в широком диапазоне. Число микрокапель в эмульсии заметно возрастает и может стать преимущественным в присутствии ионогенных и неионных ПАВ, растворимых в мономере и в воде и при введении их в ту фазу, в которой они менее растворимы в результате

интенсивно протекающего процесса массопереноса ПАВ через границу раздела фаз, и микроэмульгирования мономера.

Для каждого мономера или смеси мономеров такие эмульгаторы надо выбирать. Образование микрокапель мономера и формирование из них ПМЧ приводит к снижению числа мицелл в эмульсии и ПМЧ, из них образованных, т.к. молекулы эмульгатора расходуются на их стабилизацию. Общее число ПМЧ уменьшается и скорость полимеризации снижается, но при этом процесс протекает в частицах одинакового размера, что приводит к сужению РЧД в латексе и ММР полимера. При формировании ПМЧ из микрокапель состав сополимера соответствовал теоретическому.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Грицкова, И. А. Особенности гетерофазной полимеризации стирола при образовании поверхностно-активных веществ на границе раздела фаз / И. А. Грицкова, Н. И. Прокопов // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 9. – С. 890–901.
2. Сополимеризация диенов с акрилонитрилом в присутствии эмульгаторов различной природы / И. А. Грицкова [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1985. – Т. 27 Б, № 11. – С. 873–877.
3. Изучение начальной стадии эмульсионной полимеризации стирола / И. А. Грицкова [и др.] // Каучуки эмульсионной полимеризации. – Воронеж, 1982. – С. 14–17.