

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК: 541.18

СИНТЕЗ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ С ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМ ζ -ПОТЕНЦИАЛОМ ЧАСТИЦ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

А.М. Шестаков, аспирант, *С.М. Левачев, доцент,

И.А. Грицкова, профессор, А.И. Каданцева, доцент

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

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*МГУ им. М.В. Ломоносова

e-mail: alexej-85@mail.ru

Изучены коллоидно-химические свойства катионных поверхностно-активных веществ, а также кинетические закономерности полимеризации стирола в их присутствии, выбраны условия проведения полимеризации стирола, обеспечивающие получение устойчивых полимерных суспензий с высоким положительным ζ -потенциалом частиц.

Colloid-chemical properties of cationic surfactants, as well as kinetic laws of polymerization of styrene in their presence were studied. Conditions of styrene polymerization providing stable polymeric suspensions with a high positive ζ -potential of particles were chosen.

Ключевые слова: гетерофазная полимеризация, катионные поверхностно-активные вещества, стирол.

Key words: heterophase polymerization, cationic surfactants, styrene.

Исследование процесса полимеризации стирола в присутствии катионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) является актуальной задачей современной химии высокомолекулярных веществ, так как синтезу полистирольных суспензий с положительным зарядом поверхности частиц посвящено крайне небольшое количество публикаций [1]. Это, по-видимому, обусловлено тем, что применение таких ПАВ ограничено отсутствием необходимого ассортимента веществ с требуемыми физико-химическими свойствами.

Интерес к такому типу катионных ПАВ возрос в последние годы, и главное внимание уделяется ПАВ, синтезирующимся из возобновляемых источников сырья, например, из растительных масел. Отличительной особенностью катионных ПАВ является их способность специфически адсорбироваться на отрицательно заряженных поверхностях и таким образом модифицировать поверхность *in situ*. Они используются как диспергаторы, антикоррозионные покрытия, мягчители, бактерициды [2].

Эти свойства катионных ПАВ определяют области применения и полимерных суспензий, частицы которых имеют положительный заряд. Они перспективны при производстве красок, клеев, адгезивов, в бумажной промышленности, при производстве основы ковров, в биотехнологии и др.

Особый интерес представляет изучение кинетических закономерностей полимеризации мономеров и свойства полимерных суспензий, полученных в присутствии катионных ПАВ различного строения.

В качестве катионных ПАВ применяли: алкилбензилдиметиламмоний хлорид (катамин АБ), цетилпиридиний бромид (ЦПБр), поли-*N,N*-

диметил-*N,N*-диаллиламмоний хлорид (ПДМДААХ) [3], а также производные имидазолинов, синтезированных на основе жирных кислот пальмового масла и диэтилентриамин (диамин и гексаамин).

Полимеризацию проводили при 70°C, в качестве инициатора применяли динитрил азо-изомасляной кислоты (ДАК), перекись бензоила (ПБ) и окислительно-восстановительные системы (ОВС) различного типа.

Концентрацию ПАВ варьировали в широком интервале значений с целью нахождения условий синтеза устойчивой полимерной суспензии с максимальным положительным зарядом частиц.

Исследования были начаты с изучения коллоидно-химических свойств всех выбранных ПАВ на границе стирол/вода.

На рис. 1 приведены изотермы межфазного натяжения. Видно, что все выбранные ПАВ обладают способностью снижать межфазное натяжение до 11–16 мДж/м², т.е. значений, типичных для ПАВ, используемых в качестве эмульгаторов.

В табл. 1 приведены рассчитанные значения поверхностной активности, площади, занимаемой на поверхности и максимальной адсорбции.

Согласно полученным данным все эти ПАВ характеризуются близкими значениями поверхностной активности и максимальной адсорбции на границе стирол/вода, т.е. по коллоидно-химическим свойствам все исследуемые ПАВ близки.

Полимеризацию стирола проводили при объемном соотношении мономер/вода, равном 1/3 соответственно. Инициировали полимеризацию ОВС перекись водорода/соль железа (II), взятой в массовом соотношении 5/0.05% соответственно в расчете на мономер.

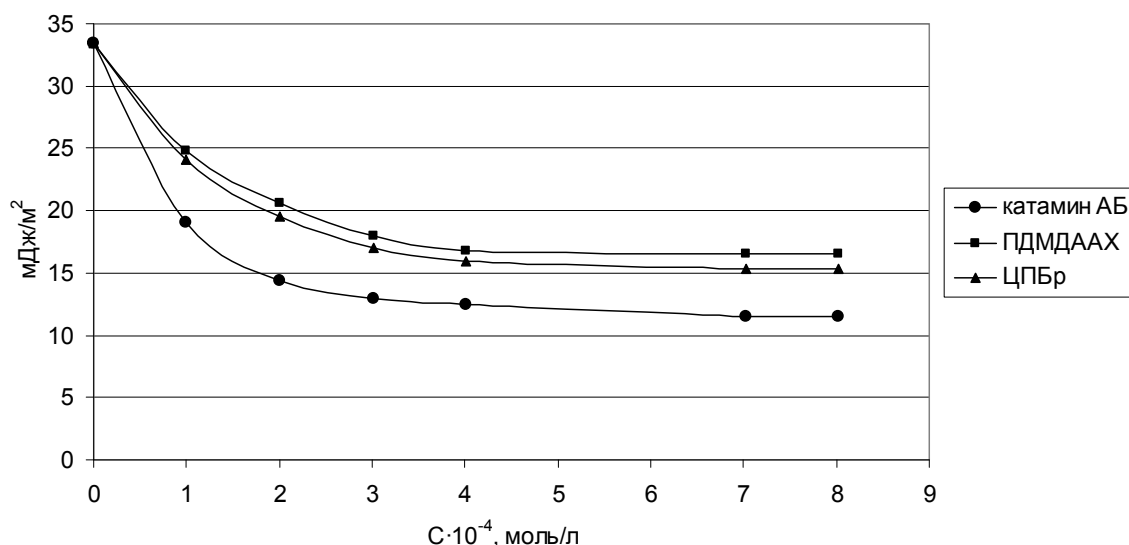


Рис. 1. Изотермы межфазного натяжения на границе стирол/водный раствор ПАВ.

Таблица 1. Характеристики адсорбционного слоя ПАВ.

ПАВ	σ , мДж/м ²	$\Gamma_{\text{макс}}$, моль/м ²	$S_{\text{мол}}$, м ²	G , Дж·м/моль
Катамин АБ	11.5	$4.7 \cdot 10^{-6}$	$3.5 \cdot 10^{-19}$	24.1
ЦПБр	15.4	$4.2 \cdot 10^{-6}$	$3.9 \cdot 10^{-19}$	25.9
ПДМДААХ	16.6	$3.9 \cdot 10^{-6}$	$4.3 \cdot 10^{-19}$	26.3

Кинетические кривые конверсия–время имеют типичную для гетерофазной полимеризации форму и отличаются друг от друга величиной начального нестационарного участка, характеризующего время формирования частиц, и участка стационарной скорости. Полимеризация протекала до полной конверсии стирола за 5-8 ч

(в зависимости от условий) и скорость процесса возрастала с увеличением концентрации ПАВ.

Средние размеры полимерных частиц соответствовали наблюдаемым при эмульсионной полимеризации стирола и были равны 0.12-0.2 мкм. Заряд частиц был равен +40 – +60 мВ (в зависимости от концентрации ПАВ) (табл. 2).

Таблица 2. Влияние типа и концентрации эмульгатора на кинетические закономерности полимеризации стирола.

Эмульгатор	Концентрация эмульгатора, %	Конверсия, %	Количество коагулюма, %	ξ -потенциал, мВ	Индекс полидисперсности
Катамин АБ	6	90.7	-	+40.5	1.13
	4	83.5	-	+39.5	1.13
	3	80.2	-	+37.2	1.15
	2	88.3	-	+30.2	1.13
ЦПБр	6	80.5	-	+40.2	1.19
	4	87.3	-	+35.3	1.20
	3	92.3	7	+31.5	1.20
	2	83.2	9	+31.2	1.22
ПДМДААХ	15	61.5	15	+47.7	1.25
	10	47.4	37	+41.8	1.23
	5	10.6	53	+40.5	1.23

Общим для всех исследованных систем было то, что устойчивой реакционной системой была только в присутствии высокой концентрации ПАВ (более 3% масс. в расчете на мономер), а в присутствии ПДМДААХ наблюдалось образование коагулюма даже при его концентрации, равной 15% масс.

При проведении гетерофазной полимеризации стирола в присутствии инициаторов другой природы в реакционной системе наблюдалось выпадение коагулюма, и устойчивых полимерных суспензий получить не удалось (табл. 3).

Таблица 3. Влияние типа и концентрации инициатора на кинетические закономерности полимеризации стирола.

Тип инициатора	Концентрация инициатора, % масс.	Конверсия, %	Коагулум, %
Перекись бензоила	2	10.4	50
	5	22.7	40
Динитрил азоизомасляной кислоты	1	61.5	10
	2	65.2	10
Персульфат калия	1	4.7	-
	2	10.2	80

Исправить ситуацию удалось при использовании в качестве ПАВ смеси катамина АБ и ПДМДААХ (табл. 4). Однако, несмотря на то, что устойчивость реакционной системы была

высокой в течение всего процесса, частицы имели высокий положительный заряд, концентрация смеси ПАВ была более 6% масс. в расчете на мономер.

Таблица 4. Влияние концентрации смеси эмульгаторов на кинетические закономерности полимеризации стирола.

Катамин АБ, %	ПДМДААХ, %	Конверсия, %	Коагулум, %	ζ -потенциал, мВ	d частиц, мкм
2	5	97.8	-	+34.1	0.21
2	10	96.3	-	+40.9	0.22
2	15	87.6	-	+48.5	0.24
1	15	75.7	-	+45.3	0.22
0.5	15	71.3	-	+42.1	0.24

В этом плане перспективными кажутся результаты, полученные в присутствии производных имидазолинов, нового вида катионных ПАВ, синтезированных на основе жирных кислот пальмового масла и диэтилентриамин [4].

Исследования коллоидно-химических свойств этих ПАВ показали, что на межфазной границе стирол/вода при pH = 7 межфазное натяжение менее 0.1 мДж/м² [5].

Полимеризацию стирола проводили в присутствии диамина и гексамина с 50%-ной степенью нейтрализации аминогрупп (pH = 7) в

тех же условиях. Полимеризация протекала до полной конверсии стирола за 8 часов, коагулюма не было, т. е. реакционная система была устойчива. Из данных представленных в табл. 5 видно, что уже при концентрации ПАВ 2% масс. в расчете на мономер в реакционной системе отсутствовал коагулум, а полученные полистирольные частицы характеризовались высоким значением ζ -потенциала (+45.6 мВ). Величина ζ -потенциала возрастала с увеличением концентрации эмульгатора и при переходе от диамина к гексамину.

Таблица 5. Влияние типа и концентрации эмульгатора на кинетические закономерности полимеризации стирола.

Эмульгатор	Концентрация эмульгатора, %	Конверсия, %	Количество коагулюма, %	ζ -потенциал, мВ	Индекс полидисперсности
Диамин	6	98.3	-	+58.3	1.05
	4	89.7	-	+50.3	1.10
	3	93.6	-	+47.3	1.13
	2	87.3	-	+45.6	1.19
	6	84.2	-	+68.4	1.03
Гексаамин	4	86.1	-	+66.3	1.20
	3	88.1	-	+58.2	1.22
	2	83.4	-	+56.2	1.25

Повышенная устойчивость реакционной системы в присутствии диамина и гексамина объясняется тем, что производные имидазолинов как продукты растительного происхождения содержат длинноцепочечные жирные кислоты (C₁₆ – C₁₈) в концентрациях около 3% масс., которые видимо и придают дополнительную устойчивость полимерным суспензиям. Кроме того, эти

вещества способны образовывать жидкокристаллические структуры, которые формируют структурно-механический фактор стабилизации.

Проведенные исследования показали, что полимерные суспензии с положительным ζ -потенциалом частиц (+40 – +70 мВ) можно синтезировать в присутствии производных имидазолинов различного строения.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Седакова Л.И. Исследование полимеризации стирола в присутствии смеси ионогенных и неионных эмульгаторов : дис. ... канд. хим. наук. – М., 1971. 131 с.
2. Holmberg K. Novel surfactants. Synthesis, application and biodegradability / Surfactant Sci. Ser. V. 74. – NY: Marcel Dekker, 1998. P. 241–244.
3. Топчиев Д.А. Полимеры ряда N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийгалогенидов. – М.: Наука, 1997. 240 с.
4. Holmberg K. Cleavable surfactants / In: Reactions and synthesis in surfactant systems / Ed. J. Texter. – NY: Marcel Dekker, 2001. 45 p.
5. Грицкова И.А., Левачев С.М., Харлов А.Е., Бондарев А.Н., Каданцева А.И., Шестаков А.М. Производные имидазолинов как перспективный тип катионных эмульгаторов для гетерофазной полимеризации стирола // Коллоидный журнал. 2011. Т. 73. № 6. С. 781–787.