

ВЛИЯНИЕ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ЭМУЛЬСИИ

М. Хаддаж, докторант, С.В. Жаченков, докторант,

И.А. Грицкова, профессор

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

МИТХТ им. М.В.Ломоносова

e-mail: zchachenkovsv@mail.ru

Введение ионогенных и неионных эмульгаторов в разные фазы системы существенно влияет на коллоидно-химические характеристики ПАВ, на свойства исходной эмульсии, на кинетические параметры полимеризации стирола, и на размер латексных частиц и их распределение по размерам.
The introduction of ionic and non-ionic surfactants in different phases of the system significantly influences the colloidal-chemical characteristics of surfactants, the properties of the initial emulsion, the kinetics of styrene polymerization, the size of latex particles and their size distribution.

Ключевые слова: ПАВ, разное введение, стирол, эмульсионная полимеризация, межфазное натяжение, микроэмульсия, латексные частицы.

Key words: surfactants, different surfactant introduction, styrene, emulsion polymerization, interfacial tension, microemulsions, initial stage, latex particles.

Эмульсионная полимеризация протекает в сложной многокомпонентной системе, в которой одновременно имеют место несколько физических и химических процессов. Это: диспергирование мономера, перераспределение эмульгатора между мономерной и водной фазами согласно растворимости, распад инициатора на радикалы, микроэмульгирование мономера, инициирование полимеризации.

Все эти процессы влияют на механизм образования полимерно-мономерных частиц (ПМЧ), их диаметр, распределение частиц по размерам (РЧР) и на молекулярную массу (ММ) и молекулярно-массовое распределение полимера (ММР) [1–10].

В данной работе изучено влияние способа получения эмульсии на механизм формирования ПМЧ и кинетические закономерности полимеризации стирола. В качестве эмульгаторов использовали ионогенные – алкилсульфонат натрия (Е-30), диоктилсульфосукцинат натрия диоктилсульфосукцинат натрия (ДССН), и неионные – оксиэтилированные полипропиленгликоли (плюроник, F-68 и проксанол-228) и оксиэтилированный цетиловый спирт (Ц-20).

Эмульсии мономера получали механическим перемешиванием водного раствора эмульгатора и мономера, а также раствора или дисперсии ПАВ в мономере с водой.

Предварительно для всех ПАВ были определены коэффициенты распределения ($K_{расп}$) в виде соотношения равновесных концентраций эмульгаторов в стироле и в воде ($K_{расп} = C_m/C_v$) (табл. 1).

Таблица. 1. Коэффициенты распределения ($K_{расп}$) эмульгаторов.

ПАВ	ДССН	F-68	Е-30	Ц-20
$K_{расп}$	0.20	0.01	10^{-4}	0.12

Полученные значения $K_{расп}$ показывают, что все эмульгаторы лучше растворимы в воде.

Данные по изменению динамического межфазного натяжения на границе мономер/вода при введении эмульгаторов Е-30, Ц-20 и F-68 в разные фазы эмульсионной системы показаны на рис. 1.

Наиболее эффективно понижает межфазное натяжение на границе стирол/вода анионоактивный эмульгатор Е-30 (до 3 мН/м), при этом межфазное натяжение на границе водный раствор неионного ПАВ (Ц-20)/стирол составляет 17 мН/м (кривые на рис. 1 и 2). По изотермам поверхностного натяжения определены критические концентрации мицеллообразования (ККМ), поверхностная активность (G), максимальная адсорбция (Γ_{max}), минимальная площадь, занимаемая молекулой ПАВ в насыщенном адсорбционном слое (S_{min}), работа адсорбции (W).

Видно (рис. 1, 2, табл. 2), что при введении эмульгаторов в мономер, то есть при создании неравновесных условий на границе стирол/вода в присутствии как ионогенного эмульгатора Е-30, так и неионного Ц-20, значительно увеличивается величина предельной адсорбции и работа адсорбции. Значение поверхностной активности для ионогенного ПАВ на порядок выше значений его поверхностной активности в равновесных условиях (при введении ПАВ в воду), а для неионного эмульгатора, Ц-20, они отличаются примерно в 4 раза.

Например, полипропиленгликоль (F-68) преимущественно растворим в воде, и введение его в мономер должно приводить к интенсивному перераспределению данного ПАВ в воду.

$K_{расп}$ для F-68 равен 0.01. Эмульгатор F-68 обладает высокой поверхностной активностью и понижает σ_1 на границе с воздухом до 46 мН/м, $\sigma_{1,2}$ на границе стирол/водный раствор F-68 – до 18 мН/м, а на границе стирольный раствор F-68/вода – до 8 мН/м.

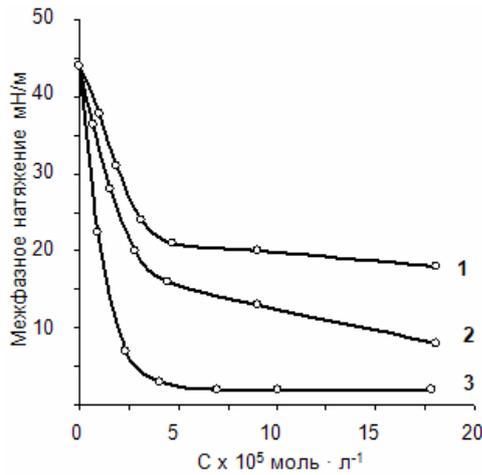


Рис. 1. Изменение межфазного натяжения на границе раздела мономер: водная фаза. Эмульгатор: 1 – F-68 введён в водную фазу; 2 – F-68 введён в стирол; 3 – E-30 введён в стирол.

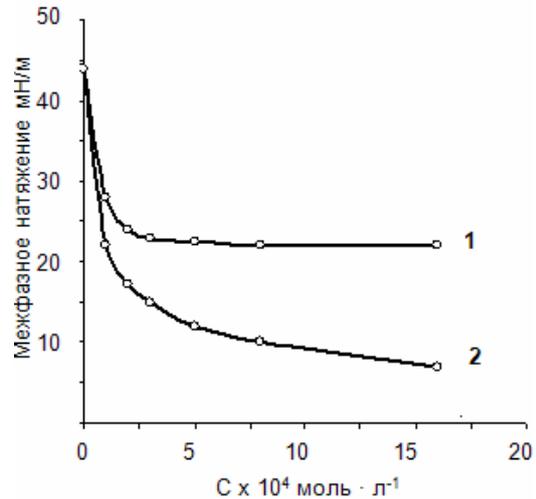


Рис. 2. Изменение межфазного натяжения на границе раздела мономер: водная фаза. Эмульгатор Ц-20 введён: 1 – в водную фазу; 2 – в стирол.

Таблица. 2. Коллоидно-химические свойства ПАВ при различных способах их введения в систему.

Способ введения ПАВ*	ККМ 10^4 моль · л ⁻¹	G 10^3 Дж·м ³ ·моль ⁻¹	S _{min} нм ²	Γ _{max} 10^6 моль · м ⁻²	W кДж · моль ⁻¹
F-68					
в водную фазу	0.4	0.9	7.13	0.23	1.92
в стирол	–	1.2	3.51	0.47	0.46
ДССН					
в водную фазу	0.1	0.6	0.30	5.51	2.85
в стирол	–	0.4	0.29	5.72	2.18
E-30					
в водную фазу	21	0.03	0.40	4.50	20.0
в стирол	–	0.28	–	13.7	28.0
Ц-20					
в водную фазу	5	0.1	1.50	1.0	18.0
в стирол	–	0.39	–	16.0	29.0

*) [ПАВ] – 4 % масс. в расчете на водную фазу.

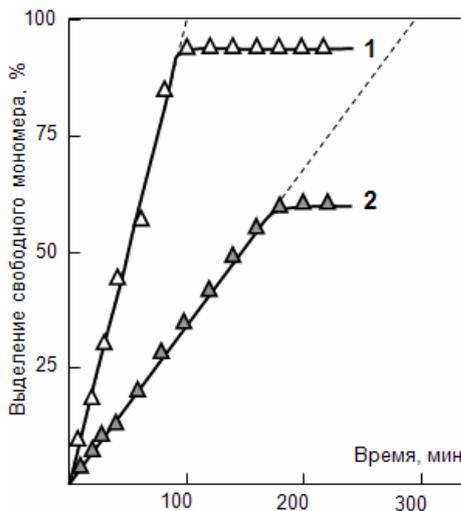


Рис. 3. Разрушение эмульсии в поле центробежных сил. Соотношение стирол:водная фаза = 1:1, а = 1750 г. [ДССН] = $1.5 \cdot 10^{-2}$ моль · л⁻¹ системы. ДССН введён: 1 – в воду, 2 – в стирол.

Время полного разрушения исходных эмульсий при введении ДССН в воду составляет 95 мин, а при введении его в стирол – 270 мин

(рис. 3). При добавлении эмульгатора F-68 в мономер образуется более высокодисперсная система, чем при введении его в воду. Устойчивость эмульсий мономера тоже заметно различаются (рис. 4). Для сравнения устойчивости эмульсий стирола, стабилизированных ПАВ различной природы, использовали 4%-ные растворы ПАВ (соотношение фаз – 1:1).

Так, например, эмульсии стирола, стабилизированные F-68, резко различаются по устойчивости: при введении F-68 в воду, время полного разрушения эмульсии $\tau = 100$ мин, а при введении F-68 в стирол оно значительно больше и составляет уже 720 мин.

Соответственно количество высокодисперсной эмульсии, которая не разрушается в поле центробежных сил и концентрируется на границе раздела, при введении F-68 в воду в 3 раза меньше, чем при введении его в стирол. Устойчивость эмульсий стирола, стабилизированных Ц-20, ниже и составляет 50 мин (при введении Ц-20 в воду) и 70 мин (при введении ПАВ в стирол).

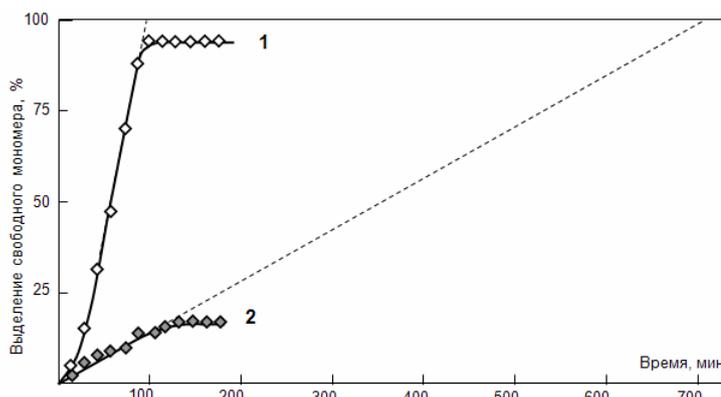


Рис. 4 Разрушение эмульсии в поле центробежных сил. Соотношение стирол:водная фаза = 1:1, $a = 1750 \text{ g}$. $[F-68] = 9.2 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ системы. F-68 введен: 1 – в воду, 2 – в стирол.

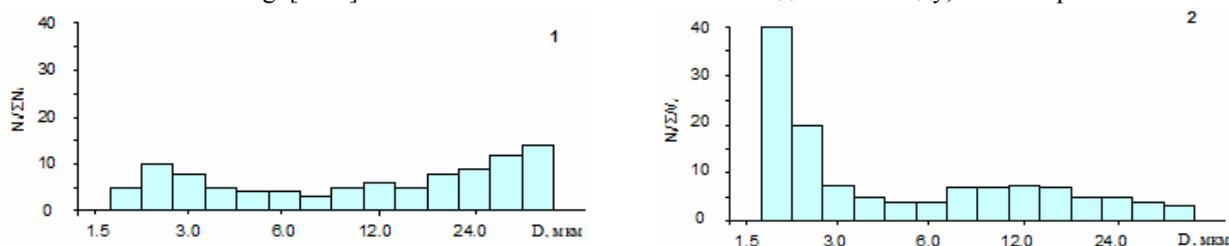


Рис. 5. Гранулометрический состав исходной эмульсионной системы, полученной в присутствии F-68. $[F-68] = 9.2 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ системы; 1 – F-68 введен в водную фазу; 2 – F-68 введен в стирол; соотношение фаз – 1:2.

Из приведенных результатов видно, что изменение межфазного натяжения на поверхности раздела стирол/вода при разном введении ПАВ в систему хорошо коррелирует с данными по устойчивости эмульсий.

Интенсивность микроэмульгирования тоже существенно зависит от способа введения ПАВ в систему (рис. 5). Концентрация эмульгаторов составляла 4.0 % от массы мономера. На границе водный раствор E-30 (и ДССН)/стирол микроэмульсии практически не образуется (наблюдается тонкий ободок микроэмульсии вблизи гидрофильной поверхности стекла через сутки) (рис. 6 кривые 5, 6).

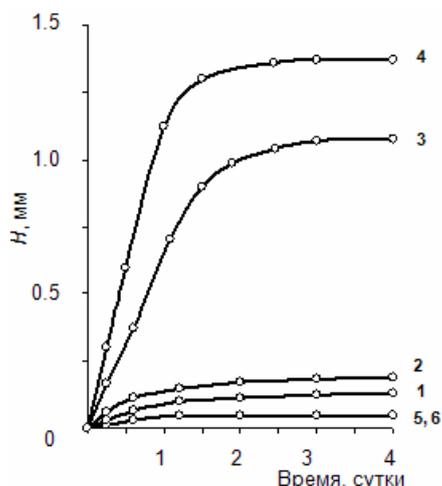


Рис. 6. Нарастание слоя микроэмульсии, образующейся на границе раздела фаз: 1 – стирол - 4%-ный водный раствор проксанола 228; 2 – стирол - 4%-ный водный раствор F-68; 3 – вода - раствор проксанола-228 в стироле; 4 – вода - раствор F-68 в стироле; 5, 6 – стирол – 4%-ные водные растворы E-30 и ДССН.

Способ получения эмульсии влияет и на кинетические закономерности полимеризации стирола. Результаты, полученные при полимеризации стирола в присутствии E-30, ДССН, Ц-20 и F-68, приведены на рис. 7, 8. Полимеризацию проводили при соотношении фаз (С.Ф.) мономер/вода равном 1:2. Процесс инициировали динитрилом азо-бис-изомасляной кислотой (ДАК) и персульфатом калия ($K_2S_2O_8$). Видно, что при введении эмульгаторов в стирол при получении эмульсии скорость полимеризации уменьшается, средний размер частиц увеличивается, а распределение частиц становится уже по сравнению с наблюдаемыми при получении эмульсии обычным способом – эмульгированием мономера водным раствором эмульгатора.

Отличия в скорости полимеризации и размерах ПМЧ можно объяснить разным механизмом их образования из-за увеличения содержания в исходной эмульсии микрокапель мономера при получении эмульсии при добавлении эмульгатора в мономер. В этом случае микрокапли мономера становятся основным источником образования ПМЧ.

Образование микрокапель мономера при массопереносе ПАВ из одной фазы в другую происходит в условиях повышенной концентрации ПАВ в межфазном слое и предопределяет формирование на их поверхности насыщенного адсорбционного слоя из молекул эмульгатора. Флуктуация концентраций ПАВ в приповерхностном слое может привести к изменению локальной концентрации ПАВ и к образованию

структур типа жидкокристаллической тонкой плёнки, формирующей оболочку на поверх-

ности микрокапель мономера, либо других упорядоченных структур из молекул ПАВ.

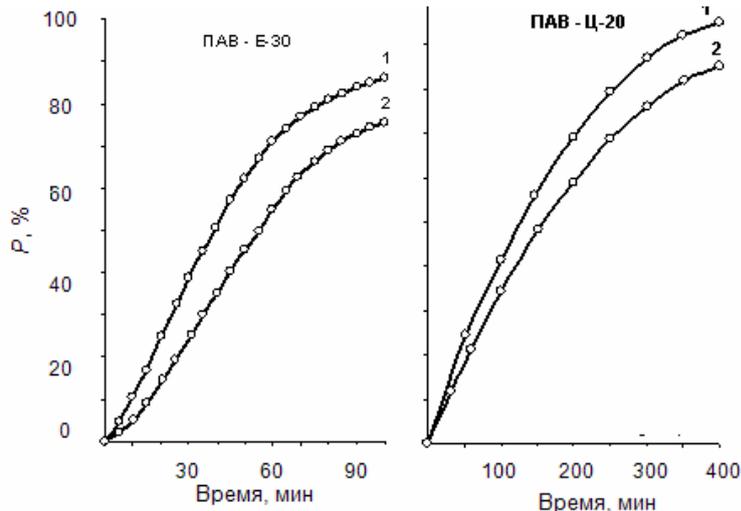


Рис. 7. Зависимость выхода полистирола от времени при добавлении ПАВ различной природы в водную и мономерную фазы эмульсионной системы. 1 – ПАВ в водной фазе; 2 – ПАВ в стироле; [ПАВ] – 4.0 % масс. от мономера; $[K_2S_2O_8]$ – 0.45 % масс. от мономера; соотношение фаз – 1:2.

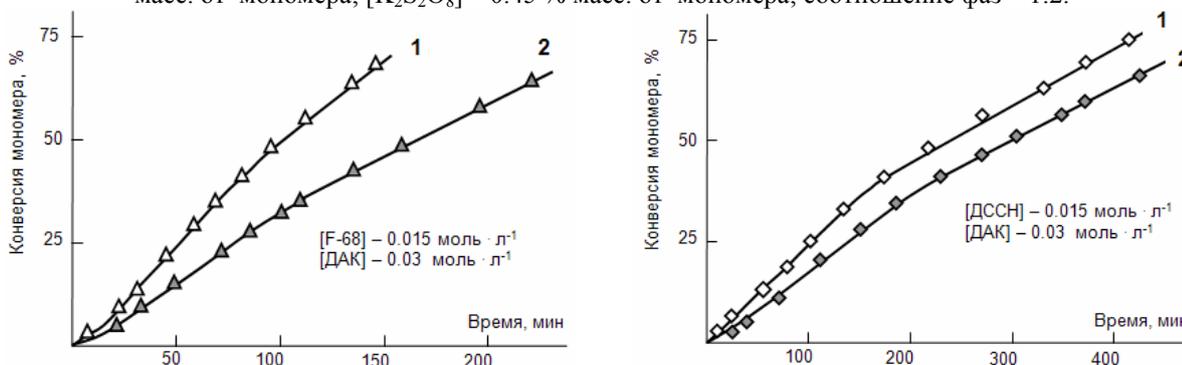


Рис. 8. Зависимость выхода полистирола от времени при различных способах введения эмульгатора в систему. 1 – ПАВ введён в воду; 2 – ПАВ введён в стирол; соотношение фаз – 1:2.

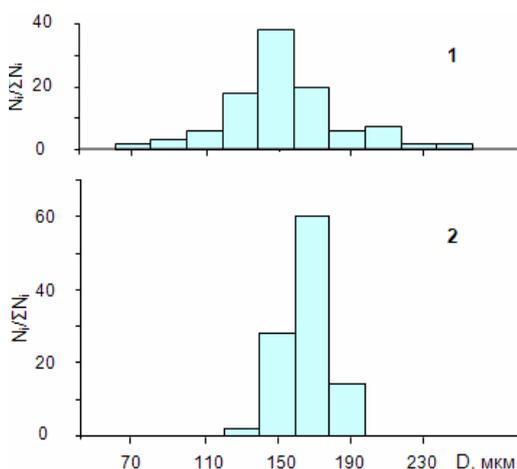


Рис. 9. Распределение латексных частиц по размерам в зависимости от способа введения эмульгатора F-68 в систему. $[F-68] = 9.2 \cdot 10^{-4}$ моль $л^{-1}$ системы; F-68 введён 1 – в водную фазу; 2 – в стирол; $[ДАК] = 3.0 \cdot 10^{-2}$ моль $л^{-1}$ мономера; соотношение фаз – 1:2.

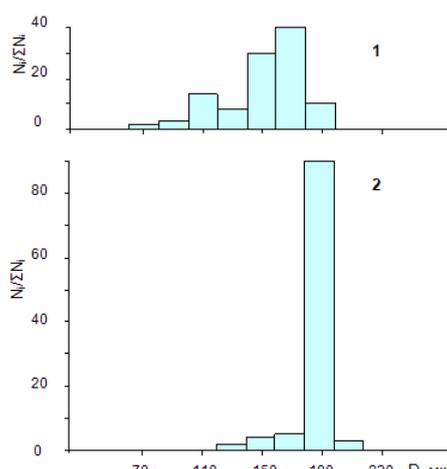


Рис. 10. Распределение латексных частиц по размерам в зависимости от способа введения эмульгатора ДССН в систему. $[ДССН] = 1.5 \cdot 10^{-2}$ моль $л^{-1}$ системы; ДССН введён 1 – в водную фазу; 2 – в стирол; $[ДАК] = 3.0 \cdot 10^{-2}$ моль $л^{-1}$ мономера; соотношение фаз – 1:2.

Такие плёнки характеризуются высокими реологическими характеристиками, которые можно отнести к упруго-вязким телам, и в связи с этим они могут формировать на поверхности микрокапель мономера, а затем и ПМЧ,

структурно-механический фактор устойчивости по Ребиндеру [11]. Этим, по-видимому, объясняется в этом случае высокая устойчивость реакционных систем в процессе синтеза и образование полимерных суспензий с узким

РЧР. На рис. 9 и 10 показано, что при применении как ионогенного эмульгатора (ДССН) так и неионного (F-68) распределение латексных частиц по размерам при введении эмульгатора в стирол существенно более узкое, чем когда он введен в водную фазу.

Таким образом, при введении эмульгаторов в фазу, где они менее растворимы, происходит значительное увеличение объема микроэмульсии на границе раздела мономер/вода. И, хотя эта микроэмульсия термодинамически не обоснована, она обладает достаточной кинетической устойчивостью, соизмеримой, во вре-

менных рамках, с периодом образования ПМЧ в реакционной смеси. Немалая часть эмульгатора должна расходоваться на стабилизацию образовавшихся микрокапель, что, неминуемо, приведет к уменьшению количества мицелл, при этом общее количество возможных зародышей ПМЧ заметно уменьшается по сравнению с ситуацией, когда в системе только одни мицеллы. Преобладание механизма образования ПМЧ из микрокапель мономера приведет к заметному сужению распределения полимерных частиц по размерам.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Елисева В.И., Иванчев С.С., Кучанов С.И. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. – М.: Химия, 1976. 240 с.
 2. Грицкова И.А., Седакова Л.И., Мурадян Д.С., Синцаев Б.М., Павлов А.В., Праведников А.Н. Топохимия и массоперенос при эмульсионной полимеризации // Доклады АН СССР. 1978. Т. 243. № 2. С. 403–406.
 3. Hansen F.K., Ugelstad J. Particle nucleation in emulsion polymerization. I. A theory for homogeneous nucleation // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1978. V. 16. P. 1953–1979.
 4. Хаддаж М., Литвиненко Г.И., Грицкова И.А., Каминский В.А., Праведников А.Н. Эмульсионная полимеризация стирола при низком содержании мономера в системе // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 2. С. 139–142.
 5. Penlidis A., MacGregor J.F., Hamielec A.E. Mathematical modeling of emulsion polymerization reactors: a population balance approach and its applications // ACS Symp. Ser. 1986. V. 313. P. 219–240.
 6. Bataille P, Gonzalez A. Emulsion polymerization of styrene. III. Effect of Ti(III) and C1(I) on the polymerization of styrene initiated by potassium persulfate // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1984. V. 22. P. 1409–1417.
 7. Sudol E.D., El-Aasser M.S., Vanderhoff J.W. Kinetics of successive seeding of monodisperse polystyrene latexes. I. Initiation via potassium persulfate // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1986. V. 24. P. 3499–3513.
 8. Грицкова И.А., Каминский В.А. Межфазные явления и формирование частиц при эмульсионной полимеризации // Журн. физич. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1516–1520.
 9. Gardon J.L. Emulsion polymerization. II. Review of experimental data in the context of the revised Smith-Ewart theory // J. Polym. Sci. Chem. 1968. V. 6. P. 643–664.
 10. Tauer K., Kuhn I. Modeling particle formation in emulsion polymerization: an approach by means of the classical nucleation theory // J. Macromolecules. 1996. V. 28. P. 2236–2239.
- Ребиндер П.А. Физико-химия мощного действия // Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1966. Т. 11. № 4. С. 362–369.