

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1964

УДК 541.64+66.095.26+678.746

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ЭМУЛЬГАТОРА В ХОДЕ ПРОЦЕССА НА ЭМУЛЬСИОННУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ СТИРОЛА

*Г. Д. Бережной, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев,
И. В. Полуян*

В работах [1—3] было показано, что эмульсионная (латексная) полимеризация не растворимых в воде мономеров осуществляется в мицеллах мыла и в некоторой зоне близи поверхности полимерных частиц, величина которой в ходе процесса сохраняется приблизительно постоянной. Скорость процесса определяется общим содержанием эмульгатора в системе (до насыщения поверхности частиц эмульгатором).

Все данные о зависимости скорости процесса от концентрации эмульгатора были получены в условиях, когда это изменение происходило в самом начале процесса.

Представления, развиваемые нами, приводят к выводу, что скорость процесса, определяемая общей поверхностью, занимаемой молекулами эмульгатора, независимо от того, находится ли эмульгатор в виде мицелл или в виде адсорбционных слоев на полимерных частицах, будет изменяться с изменением величины этой поверхности (т.е. содержания эмульгатора).

Можно было предположить, что добавление эмульгатора в ходе полимеризации приведет к повышению скорости реакции в соответствии с увеличением поверхности полимерно-мономерных частиц, занятой адсорбированными молекулами эмульгатора.

Выяснению этого вопроса и посвящена данная работа.

Кольтгофом с сотр. [4, 5] была выполнена работа по выяснению влияния добавок эмульгатора в ходе полимеризации на скорость эмульсионной полимеризации стирола и сополимеризации стирола с бутадиеном. Эмульгатор добавлялся в количествах, дающих возможность появлению мыла в водной фазе эмульсии выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и в меньших количествах. В случае бутадиенстирольного латекса добавление эмульгатора приводило к увеличению скорости процесса. Объяснение ускоряющего действия эмульгатора дано только для случая, когда количества добавок обеспечивали появление мыла в водной фазе эмульсии в концентрациях выше ККМ. Добавление различных количеств эмульгатора, который мог быть адсорбирован на полимерных частицах, к полистирольному латексу не привело к увеличению скорости полимеризации. Этот факт не нашел в работе [4] должного объяснения.

Методика исследования

Опыты проведены на установке, изображенной на рис. 1. Соотношение водной и органической фаз равнялось трем. В сосуд 1 помещали стирол, в сосуд 2 — раствор эмульгатора МК (На-соли сульфокислот жирного ряда среднего состава $C_{15}H_{31}SO_3Na$) малой концентрации и в сосуд 3 — раствор эмульгатора МК максимальной концентрации (41%).

После обычных операций по освобождению стирола и растворов эмульгатора от растворенного воздуха замораживанием и оттаиванием в вакууме, при перекрытом кране 4 в вакууме в дилатометрический сосуд 7 сливали стирол из 1 и эмульгатор МК малой концентрации из 2. В правую часть системы из сосуда 3 сливали концентрированный раствор эмульгатора МК; перекрывали кран 5 и градуированную часть биоретки заполняли ртутью. Систему заполняли очищенным азотом до атмосферного давления.

Отделяли дилатометр от дозировочной гребенки (снимая со штифтов a_1) и помещали в терmostat. Краны 4 и 5 и штифт 6 смазывали пастой эмульгатора МК.

В зависимости от цели опыта добавление эмульгатора проводили на различных глубинах полимеризации и при разной концентрации эмульгатора МК в исходном латексе.

Открывали сначала кран 4, предварительно выключив магнитную мешалку, а затем кран 5. Давлением ртути определенное количество латекса (обычно не более 1,1 мл) выдавливали в штифт a . Перекрывали краны 4 и 5, через верх капилляра отбирали вытесненный латекс, включали магнитную мешалку и по смещению уровня в капилляре дилатометра 8 определяли скорость полимеризации.

Влияние добавок эмульгатора в ходе процесса на скорость полимеризации было изучено при употреблении разных инициаторов — персульфата калия, динитрила азоизомасляной кислоты и перекиси бензоила.

Результаты опытов и их обсуждение

Результаты исследований приведены на рис. 2, a , b и v и в таблице. Добавки эмульгатора оказывают ускоряющее действие на всех стадиях процесса до глубины превращения 50%, т. е. до тех пор, пока в латексе содержатся капли мономера (рис. 2). Добавление эмульгатора на глубине выше 50—60%, т. е. на стадии, когда весь мономер находится в полимерно-мономерных частицах, не приводит к увеличению скорости полимеризации.

Изменение скорости полимеризации стирола в эмульсии при увеличении концентрации эмульгатора МК в ходе процесса *

Динитрил азоизомасляной кислоты, 1,5% от мономера, 50°	Перекись бензоила, 1,5% от мономера, 50°	Персульфат калия, 0,4% от водной фазы, 40°
$[S]_1 = 1,0\%$ $V_1 = 0,12$ $V_2/V_1 = 2,5$	$[S]_2 = 3,0\%$ $V_2 = 0,30$ $[S]_2/[S]_1 = 3$	$[S]_1 = 1,0\%$ $V_1 = 0,04$ $V_2/V_1 = 2$
$[S]_1 = 3,0$ $V_1 = 0,36$ $V_2/V_1 = 1,61$	$[S]_2 = 5,0\%$ $V_2 = 0,58$ $[S]_2/[S]_1 = 1,66$	$[S]_1 = 2,5\%$ $V_1 = 0,08$ $[S]_2/[S]_1 = 2,5$
$[S]_1 = 5,0\%$ $V_1 = 0,60$ $V_2/V_1 = 1,41$	$[S]_2 = 7,0\%$ $V_2 = 0,85$ $[S]_2/[S]_1 = 1,4$	$[S]_1 = 1,0\%$ $V_1 = 0,16$ $V_2/V_1 = 1,63$
		$[S]_1 = 3,0\%$ $V_1 = 0,26$ $V_2/V_1 = 1,75^{**}$
		$[S]_1 = 5,0\%$ $V_1 = 0,33$ $V_2/V_1 = 1,29$
		$[S]_1 = 7,0\%$ $V_1 = 0,39$ $V_2/V_1 = 1,49$

* V — полимера/100 мл водной фазы, мин.; V_1 — начальная скорость без добавления эмульгатора; V_2 — скорость полимеризации после добавления эмульгатора в ходе процесса; $[S]$ — концентрация эмульгатора МК (%) от водной фазы); $[S]_1$ — начальная, $[S]_2$ — после добавления эмульгатора. ** Так как при инициировании $K_2S_2O_8$ $V = k \cdot V[S]$.

Как показано ранее [6], при инициировании полимеризации динитрилом азоизомасляной кислоты и перекисью бензоила скорость процесса возрастает линейно с ростом начальной концентрации эмульгатора до 7% и при дальнейшем увеличении концентрации эмульгатора не изменяется.

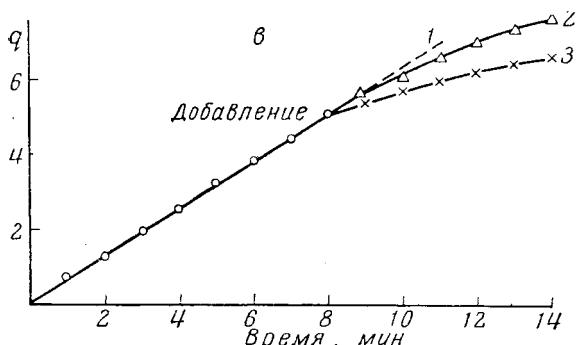
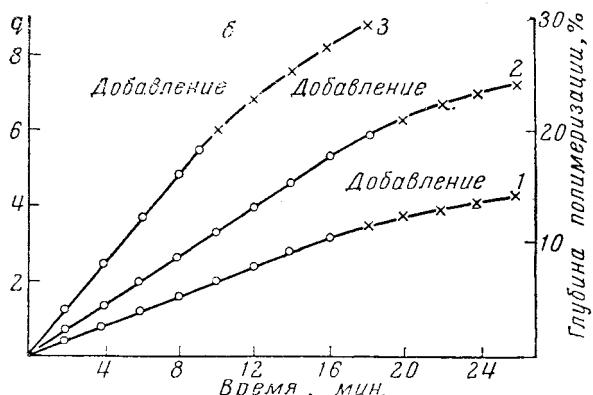
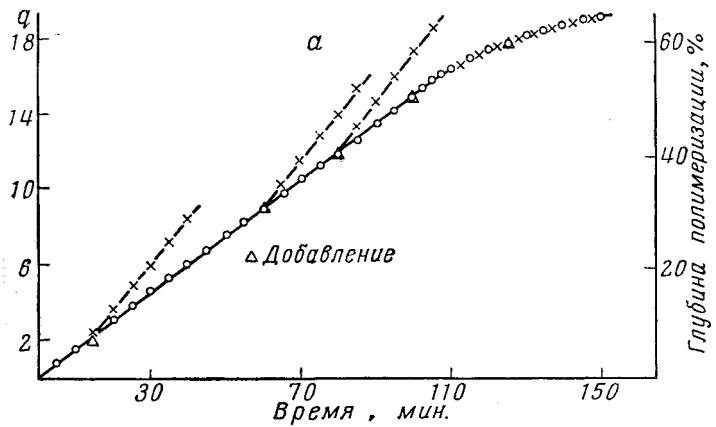


Рис. 2. Выход полимера (q , г полимера / 100 мл водной фазы) во времени: *а* — при добавлении эмульгатора на различных стадиях процесса;

первоначальная концентрация эмульгатора МК — 1%, после добавления — 2,0%. Инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты (1,5% от мономера), 50°;

б — при увеличении концентрации эмульгатора МК в ходе процесса с 7 до 9%:

1 — перекись бензоила (1,5% от мономера), 50°; 2 — персульфат калия (0,4% от водной фазы), 40°; 3 — динитрил азоизомасляной кислоты (1,5% от мономера), 50°;

в — в зависимости от количества добавленного эмульгатора МК:

1 — исходный латекс с 7% МК; 2 — добавлено эмульгатора от 7 до 9%; 3 — добавлено эмульгатора от 7 до 11%.

Динитрил азоизомасляной кислоты (1,0% от мономера), 50°. Эмульгатор добавляли при глубине полимеризации 16,5%.

Увеличение концентрации эмульгатора в ходе процесса до 7 % также приводит к повышению скорости полимеризации (см. таблицу). В случае добавления эмульгатора в ходе процесса при начальной концентрации эмульгатора 7 % (на глубине превращения 10—20 %) скорость полимеризации уменьшается (рис. 2, б).

Из рис. 2, в видно, что при добавлении эмульгатора до 11 % уменьшение скорости происходит в большей степени, чем при добавлении эмульгатора до 9 %.

Из данных, приведенных в таблице, следует, что при малых концентрациях эмульгатора (исходная концентрация — 1 %, после добавления — 2,5—3 %) скорость полимеризации после добавления мыла несколько меньше, чем при начальном содержании эмульгатора, равном 2,5—3 %.

В области исходных концентраций эмульгатора, равных 3—5 %, и его содержания после добавления, равного 5—7 %, повышение скорости полимеризации пропорционально увеличению концентрации эмульгатора (в первой степени — в случае инициирования динитрилом азоизомасляной кислоты и перекисью бензоила или квадратному корню — в случае персульфата калия, в соответствии с закономерностями, установленными ранее [3]).

Измерения поверхности полимерно-мономерных частиц * при добавлении эмульгатора от 1 до 3 % показали, что в этом случае поверхность частиц несколько увеличивается. Это может быть обусловлено тем, что при концентрации эмульгатора 1 % адсорбционные слои на поверхности полимерно-мономерных частиц сильно насыщены уже на ранних стадиях полимеризации [6] и в системе в значительных количествах содержатся агрегаты частиц.

Добавление эмульгатора приводит к их пептизации и увеличению общей поверхности. Возможно также, что при добавлении эмульгатора происходит образование лебольшого числа новых частиц.

Добавление эмульгатора от 1 до 3 % к латексу, полученному в присутствии перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной кислоты, приводит к увеличению общей поверхности частиц от 2400 до 3100 $m^2 / 100 \text{ мл}$ водной фазы. Поверхность частиц при начальной концентрации эмульгатора 2 % составляет 3200 $m^2 / 100 \text{ мл}$ водной фазы. Скорость полимеризации после дополнительного введения эмульгатора также близка к скорости реакции при начальной концентрации эмульгатора, равной 2 %.

Было установлено, что в случае добавления эмульгатора к латексу, полученному в присутствии 7 % эмульгатора (в условиях наших опытов [6] адсорбционные слои на поверхности частиц полностью насыщены молекулами эмульгатора при его концентрации 6—7 %), общая поверхность полимерно-мономерных частиц не изменяется. Наблюдающееся при этом уменьшение скорости полимеризации может быть связано с изменением условий диффузии на границе раздела в условиях полимолекулярных адсорбционных слоев, возникающих при концентрации эмульгатора выше 6—7 %. При этом не безразлично, образуются ли полимолекулярные адсорбционные слои в начале полимеризации или в ходе процесса, так как при увеличении начальной концентрации эмульгатора выше 7 % не происходит изменения скорости полимеризации [3, 6]. Во всяком случае результаты, полученные при больших концентрациях эмульгатора, показывают, что при добавлении эмульгатора образования новых частиц не происходит (общая поверхность частиц не изменяется).

Полученные результаты согласуются с высказанными ранее представлениями о протекании эмульсионной полимеризации не растворимых в воде мономеров в мицеллах мыл и в некоторой зоне вблизи поверхности полимерных частиц, величина которой сохраняется постоянной в ходе процесса и определяется концентрацией эмульгатора.

* Определения поверхности, как и в предыдущей работе [6], проводили методом титрования мылом.

Увеличение поверхности полимерно-мономерных частиц в ходе полимеризации путем добавления эмульгатора приводит к увеличению скорости полимеризации. Уменьшение скорости реакции при добавлении эмульгатора к латексам, содержащим большие количества эмульгатора, при которых адсорбционные слои на поверхности частиц полностью насыщены, связано с вторичными эффектами.

Выводы

1. Исследовано влияние добавок эмульгатора в ходе процесса на скорость эмульсионной полимеризации стирола под влиянием инициаторов: перекиси бензоила, динитрила азопромасляной кислоты и надсернокислого калия.

2. Показано, что для начальных концентраций эмульгатора, при которых адсорбционные слои на поверхности полимерных частиц ненасыщены или близки к насыщению, добавление эмульгатора в ходе процесса приводит к повышению скорости полимеризации. Эти результаты подтверждают развитые ранее представления о протекании эмульсионной полимеризации вблизи поверхности полимерных частиц.

Московский институт тонкой химической
технологии им. М. В. Ломоносова
Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
19 VI 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Шейнкер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **97**, 111, 1954; Ж. физ. хим., **29**, 250, 1955.
2. Е. В. Заболотская, И. Г. Соболева, Н. В. Макледова, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **94**, 81, 1954; Коллоидн. ж., **18**, 420, 1956.
3. Г. Д. Бережной, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **2**, 141, 1960.
4. I. Kolthoff, E. Meehan, C. Carr, J. Polymer Sci., **7**, 577, 1951.
5. F. Bovey, I. Kolthoff, A. Medalia, E. Meehan, Emulsion Polymerization, N. Y., London, 1955.
6. Г. Д. Бережной, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **3**, 1839, 1961.

EFFECT OF EMULSIFIER ADDITIONS IN THE COURSE OF THE EMULSION POLYMERIZATION OF STYRENE

*G. D. Berezhnoi, P. M. Khomikovskii, S. S. Medvedev,
I. V. Poluyan*

Summary

The effect of emulsifier additions in the course of benzoyl peroxide azobisisobutyronitrile or potassium persulfate initiated emulsion polymerization of styrene on the polymerization rate has been investigated. It has been shown that for the initial concentrations of emulsifier when the adsorption layer on the surface of the polymer particles is unsaturated or close to saturation, addition of emulsifier in the course of the polymerization leads to increase in rate of the latter, in conformity with the increase in surface of the polymer particles occupied by adsorbed molecules of the emulsifier. These results confirm the earlier developed concept according to which emulsion polymerization takes place close to the surface of the polymer — monomer particles. The addition of emulsifier when its concentration already corresponds to a saturated adsorption layer or poly-molecular layers decreases the polymerization rate, which is evidently due to secondary effects, possibly, to change in the conditions of diffusion through the adsorption layers.