

УДК 66.095.26:678.746

ВЛИЯНИЕ ДОБАВЛЕНИЯ ЭМУЛЬГАТОРА И МОНОМЕРА В ХОДЕ ПРОЦЕССА НА ЭМУЛЬСИОННУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ НЕИОННЫХ ЭМУЛЬГАТОРОВ

**B. B. Дудукин, Г. В. Отрошко, А. В. Зуйков,
С. С. Медведев**

В работах [1—4] установлены основные закономерности и топохимические особенности полимеризации в эмульсиях, стабилизированных неионными эмульгаторами оксиэтилированного типа, и их отличия от процессов с ионогенными эмульгаторами. Было сделано предположение [3], основанное на приближенном расчете, о том, что процессы полимеризации протекают в двух независимых фазах — сплошной фазе (крупные капли мономера) и общем объеме дискретных латексных частиц с различными, характерными для каждой из фаз, кинетическими параметрами. С целью экспериментальной проверки сделанного предположения, нами проведено исследование влияния добавления эмульгатора и мономера в ходе процесса на кинетику полимеризации и средние размеры латексных частиц.

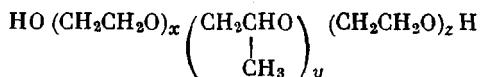
Экспериментальная часть

Стирол — технический продукт дважды обрабатывали 5%-ным водным раствором NaOH для освобождения от стабилизатора гидрохинона, промывали водой, сушили CaCl_2 и дважды перегоняли в вакууме. Использовали фракцию с т. кип. 41°/16 мм, d_4^{20} 0,906, n_D^{20} 1,5450.

Перекись бензоила — технический продукт многократно пересаждали метиловым спиртом из раствора в CH_3Cl и сушили в вакууме. Содержание активного кислорода 99,6%, т. пл. 108°.

Динитрил азотомасляной кислоты (ДАК) — технический продукт многократно перекристаллизовывали из метилового спирта и сушили в вакууме.

Проксанол 228 — твердое вещество белого цвета, продукт оксиэтилирования полипропиленгликоля общей формулы:



Молекулярный вес гидрофобной поликсипропиленовой части цепи 2200, содержание оксиэтиленовых групп в молекуле 80%. Температура помутнения 2%-ного водного раствора проксанола $228 > 100^\circ$.

Дисперсионная среда — вода — бидистиллят. Вторую перегонку проводили из щелочного раствора перманганата калия. Величину pH воды контролировали.

Методика исследования. Опыты с добавлением в ходе процесса мономера, содержащего инициатор, концентрация которого равна концентрации инициатора в первоначальной эмульсии, проводили в четырехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником и устройством для пропускания очищенного азота. В одно из отверстий колбы с помощью плифа устанавливали ампулу с предварительно дегазированным мономером и инициатором, тонкостенное дно которой разбивали на определенной стадии процесса в токе азота. Исходную полимеризационную смесь вводили в сосуд, продували в течение 30 мин. азотом и помешали колбу в термостат с температурой $60 \pm 0,1^\circ$. Эмульсия создавалась при постоянном вращении магнитной мешалки. Через определенные промежутки времени отбирали пробы латекса для определения глубины полимеризации и размеров латексных частиц. Коли-

чество добавляемого мономера рассчитывали таким образом, чтобы изменить соотношение углеводородной и водной фаз от 1 : 10 до 1 : 2 (по объему).

При изучении влияния добавок в ходе процесса мономера, не содержащего инициатора, и влияния добавления эмульгатора применяли специально сконструированные дилатометры, изображенные на рис. 1. В сосуды 1 и 8 помещали растворы эмульгатора, в 2 и 9 — растворы инициатора в мономере, в 7 и 15 — соответственно мономер и раствор эмульгатора, предназначенные для введения в ходе полимеризации. Попаременным замораживанием и оттаиванием в вакууме освобождали компоненты смеси от растворенного воздуха, при закрытых капиллярных кранах 5 и 12 сливали в вакууме в реакционные сосуды 4, 11 и 13 с магнитными стержнями и в мерный сосуд 6

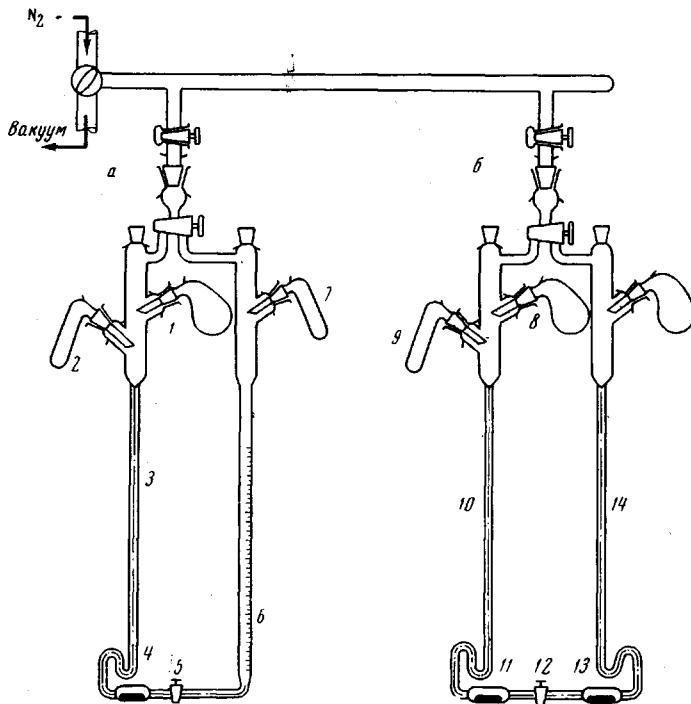


Рис. 1. Схема установки для заполнения дилатометров в вакууме и устройство дилатометров. Объяснение см. в тексте

и помещали в термостат. В случае (а) добавку мономера (или в другом опыте — концентрированного раствора эмульгатора) вводили передавливанием азотом через кран 5 в сосуд 4. Вытесненный латекс отбирали из капилляра 3 через шлиф и продолжали измерение понижения уровня в капилляре 3. В случае (б) ввиду необходимости добавления большого количества раствора эмульгатора для изменения соотношения фаз в пять раз осуществляли передавливание части заполимеризованного латекса из сосуда 11 в 13, куда предварительно помещали требуемое количество дегазированного раствора эмульгатора. После заполнения капилляра 14 кран 12 закрывали, начинали перемешивание в сосуде 13 и дальнейший отсчет глубины полимеризации осуществляли по уровню жидкости в капилляре 14.

Результаты и их обсуждение

Из работ [5, 6] известно, что добавление эмульгатора в процессе полимеризации в случае систем с ионогенными эмульгаторами вызывает соответствующее возрастание скорости полимеризации. В работе [6] это возрастание связывается с тем, что введение дополнительных количеств ионогенного эмульгатора понижает ненасыщенность латексов, увеличивая общую поверхность адсорбционных слоев эмульгатора, в зоне которых развиваются процессы полимеризации и которые оказывают на эти процессы определяющее воздействие. При этом увеличение скорости имеет

место лишь до тех пор, пока сохраняется ненасыщенность поверхностных слоев латексных частиц, и в этих пределах оно тем выше, чем больше добавляется эмульгатора.

При осуществлении полимеризации в присутствии неионных эмульгаторов поверхность латексных частиц полностью покрыта мономолекулярным слоем эмульгатора с самого начала процесса и до его завершения.

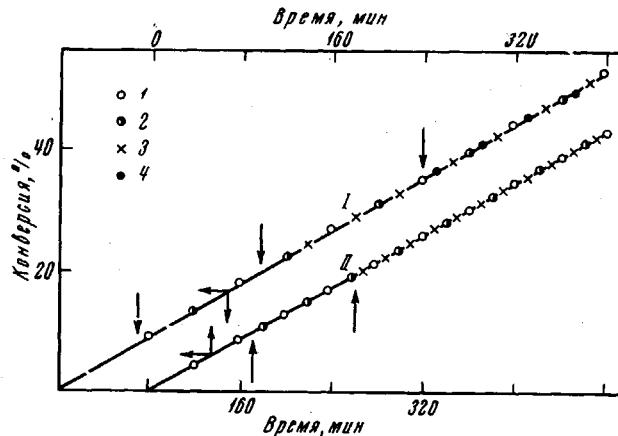


Рис. 2. Влияние добавления эмульгатора в ходе процесса при различной глубине полимеризации:

I — с изменением соотношения фаз от 1:2 до 1:10 и II — с изменением концентрации эмульгатора от 2,0 до 7,3 г/100 мл водной фазы. Инициатор — перекись бензоила (1% от веса мономера). 1 — Без добавления эмульгатора, 2 — добавление эмульгатора при конверсии 2 (I) и 10% (II); 3 — добавление при конверсии 20 и 4 — 35%

Поэтому влияние добавленного в ходе полимеризации эмульгатора могло бы наблюдаваться только в том случае, если в эмульсионной системе имеются, наряду с латексными частицами, крупные капли эмульсии, за счет появления некоторого дополнительного числа вновь образовавшихся из капель латексных частиц. Полученные результаты приведены на рис. 2.

Таблица 1

Влияние добавки эмульгатора в ходе полимеризации на средний размер латексных частиц*

До введения добавки		После введения добавки			
глубина полимеризации, %	средний диаметр латексных частиц, Å	соотношение фаз	концентрация эмульгатора, г/100 мл водной фазы	глубина полимеризации, %	средний диаметр латексных частиц, Å
12	1360	1 : 10	2,0	50	1490
20	1400	1 : 10	2,0	60	1460
35	1400	1 : 10	2,0	52	1400
10	980	1 : 2,8	7,3	41	1080
20	980	1 : 2,8	7,3	43	1080

*Эмульгатор — проксанол 228, инициатор — перекись бензоила, 1% от веса мономера. Концентрация эмульгатора до введения добавки 2 г/100 мл водной фазы, соотношение фаз до введения добавки 1 : 2.

В первом опыте (рис. 2, кривая 1) при введении добавки сохранялась постоянная концентрация эмульгатора и изменялось соотношение фаз от 1:2 до 1:10. Во втором опыте (рис. 2, кривая 2) соотношение фаз изменилось незначительно (от 1:2 до 1:2,8), но существенно повышалась концентрация эмульгатора в системе (от 2,0 до 7,2 г/100 мл водной фазы),

что достигалось введением небольшого количества 20%-ного раствора эмульгатора. Из рисунков видно, что независимо от глубины полимеризации, при которой производится введение добавки эмульгатора, и от способа ее введения (увеличение соотношения водной и углеводородной фаз

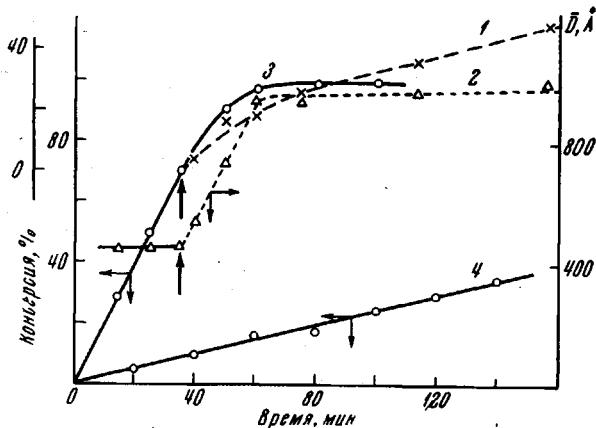


Рис. 3. Зависимость выхода полимера от времени (1) и изменение среднего диаметра латексных частиц (2) при добавлении мономера в ходе полимеризации, инициатор — ДАК (1% от веса мономера); 3, 4 — без добавления мономера при соотношении фаз 1 : 10 и 1 : 2 соответственно и концентрация эмульгатора 2 г/100 мл водной фазы

или повышение концентрации эмульгатора) скорость полимеризации не изменяется. При этом размер латексных частиц также сохраняется постоянным (табл. 1).

Из этих результатов, во-первых, следует вывод о том, что в данной эмульсионной системе уже на ранних стадиях полимеризации при конверсии 8% отсутствуют капли мономера. Во-вторых, они служат прямым экспериментальным доказательством того факта, что с самого начала процесса латексные частицы покрыты насыщенным адсорбционным слоем эмульгатора, который обеспечивает их высокую агрегативную устойчивость и определяет кинетику полимеризации.

Данные о влиянии введения мономера в процессе полимеризации представлены на рис. 3 и 4 и в табл. 2. В обоих случаях (добавка мономера, содержащего инициатор и без него) количество вводимого стирола рассчитывали таким образом, чтобы в результате соотношение углеводородной и водной фаз изменилось от 1 : 10 до 1 : 2 (по объему).

Из приведенных данных видно, что скорость процесса после введения добавки мономера уменьшается и становится равной скорости полимери-

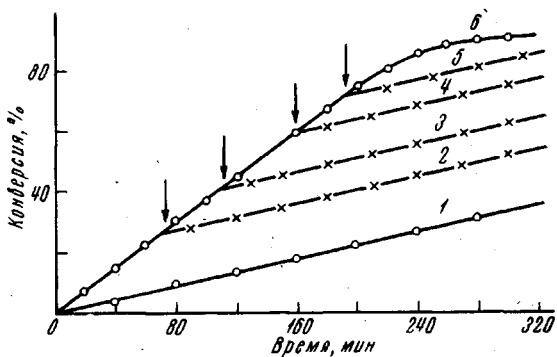


Рис. 4. Зависимость выхода полимера от времени (2—5) при добавлении мономера в ходе процесса при различной глубине полимеризации; инициатор — перекись бензоила (1% от веса мономера); 1, 6 — без добавления мономера при соотношении фаз 1 : 2 и 1 : 10 соответственно. Концентрация эмульгатора 2 г/100 мл водной фазы

зации эквивалентного латекса, получаемого при полимеризации стирола в эмульсии, стабилизированной проксанолом 228 концентрации 2,0 г/100 мл водной фазы при соотношении фаз 1 : 2 и прочих равных условиях (кривая 4, рис. 3 и кривая 6, рис. 4). Кривая 1 рис. 4 представляет зависимость выхода полимера от времени при проведении опыта без добавки

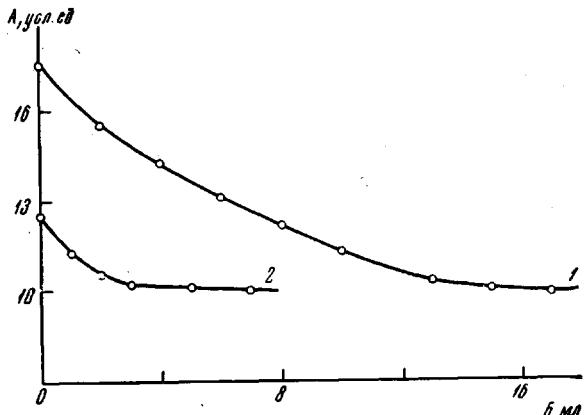


Рис. 5. Зависимость поверхностного натяжения (A) латекса от количества добавленного 1%-ного раствора проксанола 228 (B) при мыльном титровании исходного латекса (1) и латекса, заполимеризованного после добавления мономера (2)

мономера. Средний диаметр латексных частиц при этом увеличивается приблизительно в 1,5—1,7 раза (кривая 3, рис. 3, табл. 2) и равен среднему размеру частиц эквивалентного латекса. Таким образом, практически весь мономер диффундирует в латексные частицы, что также свидетельствует об отсутствии отдельно существующей сплошной мономерной фазы. Полимеризационный процесс возникает и развивается в объеме дискретных латексных частиц, степень дисперсности которых является, очевидно, важным фактором, обусловливающим кинетические закономерности процесса.

Из выше сказанного следует, что число полимерно-мономерных частиц после добавления мономера, вероятно, уменьшается незначительно вследствие коалесценции, и поэтому можно было ожидать появления ненасыщенности адсорбционных слоев латексных частиц. Этот вывод соглашается с результатами мыльного титрования исходного латекса (кривая 2, рис. 5) и латекса, полученного после добавления мономера в ходе процесса (кривая 1, рис. 5).

При полимеризации в присутствии ионогенных эмульгаторов введение зародышевого латекса [5] в смесь ингредиентов, не содержащую эмульгатора, практически не вызывает изменения скорости, так как в этом случае она определяется только общим количеством эмульгатора в латексе. Это еще раз подчеркивает принципиальное отличие топохимии и механизма процессов эмульсионной полимеризации в присутствии неионных и ионогенных эмульгаторов.

* Эмульгатор — проксанол 228, 2,0 г/100 мл водной фазы, инициатор перекись бензоила, 1% от веса мономера. Добавляемый мономер не содержит инициатора. Соотношение фаз до введения добавки 1 : 10, после введения — 1 : 2.

Выводы

1. Исследовано влияние добавления в ходе процесса эмульгатора и мономера на скорость эмульсионной полимеризации стирола в присутствии неионного эмульгатора (полиоксиэтилированного полипропиленгликоля), инициированной динитрилом азоизомасляной кислоты и перекисью бензоила, и на средний размер латексных частиц.

2. Установлено, что процесс протекает в дискретных латексных частицах, в объеме которых сосредоточен весь вводимый в систему мономер.

3. Поверхность латексных частиц полностью покрыта мономолекулярным слоем эмульгатора с начала процесса. Относительная величина адсорбционного слоя определяет кинетические закономерности полимеризации.

Московский институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
10 II 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Грицкова, С. С. Медведев, М. Ф. Маргаритова, Коллоидн. ж., **26**, 168, 1964.
2. И. А. Грицкова, С. С. Медведев, М. Ф. Маргаритова, Высокомолек. соед., **6**, 1880, 1964.
3. В. В. Дудукин, С. С. Медведев, И. А. Грицкова, Докл. АН СССР, **172**, 1125, 1967.
4. В. В. Дудукин, Н. К. Назар, И. А. Грицкова, С. С. Медведев, Высоко-молек. соед., **B9**, 188, 191, 1967.
5. I. M. Kolthoff, E. I. Meehan, C. W. Clegg, J. Polymer Sci., **6**, 73, 1951.
6. Г. Д. Бережной, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, И. В. Полуян, Высокомолек. соед., **6**, 891, 1964.

EFFETS OF INTRODUCTION OF EMULSIFIER AND MONOMER IN COURSE OF THE PROCESS ON EMULSION POLYMERIZATION OF STYRENE IN PRESENCE OF NONIONIC EMULSIFIERS

*V. V. Dudukin, G. V. Otroshko, A. V. Zuiakov,
S. S. Medvedev*

Summary

Effects of introduction of emulsifier and monomer in course of emulsion polymerization of styrene initiated with azo-bis-isobutyronitrile and in presence of nonionic emulsifier (polyoxiethylated polypropyleneglycole) on the average dimensions of the particles have been studied. The reaction proceeds in discrete latex particles containing the whole of the monomer. The surface of the latex particles is covered with the monomolecular emulsifier layer from the early stages of the polymerization.
