

УДК 541.64:542.952/954:661.185:547.313

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ
НЕИОННЫХ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ ЭМУЛЬГАТОРОВ

**C. C. Медведев, A. B. Зуйков, И. А. Грицкова,
B. B. Дудукин**

Теоретический и практический интерес, проявляемый к неионным эмульгаторам — новому классу поверхностно-активных веществ (ПАВ), в значительной степени определяется наличием своеобразной гидрофильной части в молекулах такого типа веществ.

Высокие поверхностно-активные свойства, устойчивость в кислой и щелочной среде, слабая токсичность, отсутствие заряда на поверхности латексных частиц, способность к широкому совмещению с другими типами эмульгаторов и со многими органическими полимерами указывают на перспективность использования таких продуктов в процессах эмульсионной полимеризации.

Систематическое изучение кинетики и механизма эмульсионной полимеризации с участием неионных эмульгаторов, начатое Медведевым с сотр. [1—8], позволило выявить некоторые важные особенности этого типа полимеризации.

Нами изучена эмульсионная полимеризация стирола в присутствии неионных эмульгаторов с различной степенью оксиэтилирования. В качестве инициатора использовали динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) и перекись бензоила (ПБ).

Экспериментальная часть

ДАК, ПБ и стирол (Ст) очищали по общепринятым методикам. Использовали фракцию Ст, кипящую при 41°/16 мм; $d_4 = 0,9060$, $n_D^{20} 1,5450$.

Эмульгаторы С-8, С-20, С-30, С-40 синтезировали из цетилового спирта и окси этилена (ОЭ) при 130° (катализатором служил едкий натр в количестве 0,1% к весу цетилового спирта); они представляют собой твердые продукты белого цвета, содержащие соответственно 8—40 групп ОЭ в молекуле.

Бензоль, толуол, метанол — продукты марки ч. д. а. сушили над прокаленным хлористым кальцием или сульфатом меди и перегоняли.

Дисперсионная среда — вода — бидистиллат. Вторую перегонку проводили с щелочным раствором марганцевокислого калия с контролем величины pH воды.

Кинетические исследования проводили с помощью вакуумной дилатометрической методики. Молекулярные веса полимеров измеряли вискозиметрически и светорассеянием, размеры латексных частиц — методами электронной микроскопии и нефелометрии.

Результаты и их обсуждение

Как известно, при полимеризации стирола с ионогенными эмульгаторами имеет место период сравнительно длительного сосуществования капель мономера и латексных частиц и непрерывное возрастание размеров последних в ходе процесса вплоть до исчерпания капель.

В случае же систем с неионными эмульгаторами указанных выше типов измерение средних размеров латексных частиц в зависимости от глубины полимеризации, проведенное в широком интервале концентраций ПАВ, показывает, что практически с самого начала и до конца процесса (изменения проводили, начиная с глубины полимеризации 8–10%) латексные частицы сохраняют свои размеры (рис. 1).

Сплошная фаза мономера в виде капель эмульсии отсутствует, и весь мономер находится в полимерно-мономерных частицах, поверхность которых полностью покрыта мономолекулярным слоем эмульгатора. Простой расчет показывает, что в каждой такой частице с самого начала содержится

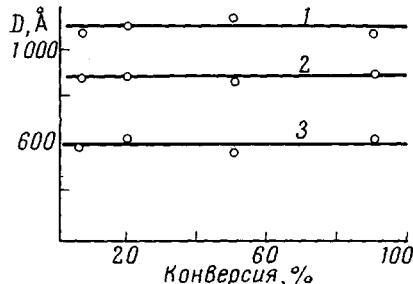


Рис. 1. Изменение размеров полистирольных латексных частиц с глубиной полимеризации. Инициатор ДАК ($1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/мл мономера). Эмульгатор ($c \cdot 10^4$ моль/мл мономера): 1 — С-20 (1,97); 2 — С-30 (1,60); 3 — С-40 (1,90)

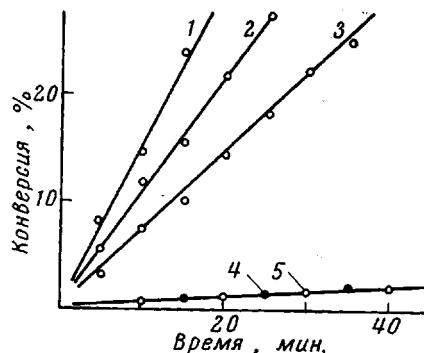


Рис. 2. Зависимость выхода полимера от времени при использовании эмульгаторов: 1 — С-40; 2 — С-30; 3 — С-20; 4 — С-8; 5 — при полимеризации стирола «в массе». Соотношение эмульгатор : мономер = $2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/мл. Инициатор ДАК ($1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/мл мономера), 50°

количество мономера, достаточное для образования нескольких десятков цепей со степенью полимеризации 10^4 – 10^5 .

Экспериментальным доказательством отсутствия сплошной фазы мономера в полимеризационной системе, стабилизованной неионными эмульгаторами, и насыщенности адсорбционных слоев частиц молекулами ПАВ могут служить результаты опытов по добавлению мономера и эмульгатора в ходе полимеризации, методика проведения которых подробно описана в работе [7]. Скорость полимеризации после введения добавочного количества мономера уменьшается и становится равной скорости полимеризации эквивалентного латекса, в котором заданное соотношение эмульгатор : мономер реализуется с самого начала. Добавление эмульгатора в ходе процесса не изменяет скорости полимеризации и средних размеров латексных частиц.

Известно, что добавление эмульгатора в процессе полимеризации с ионогенными эмульгаторами [9] вызывает возрастание скорости реакции, что обычно связывают с увеличением общей поверхности адсорбционных слоев [10]. Возрастание скорости имеет место лишь до тех пор, пока сохраняется насыщенность поверхностных слоев, и в этих пределах оно тем выше, чем больше добавлено эмульгатора.

Интересно в связи с этим отметить некоторые результаты работ Орра и Брейтмана, посвященных изучению площадей, занимаемых молекулами ПАВ различной природы на поверхности полимерно-мономерных частиц [11, 12]. Весьма существенно, что в отличие от ионогенных эмульсионных систем авторам упомянутых работ не удалось синтезировать латексы, стабилизованные одними неионными ПАВ, в которых концентрация эмульгатора в водной фазе была бы меньше критической концентрации мицеллообразования.

Исследование влияния длины гидрофильной части молекулы неионного эмульгатора на основные закономерности процесса проводили на ряде синтезированных для этой цели ПАВ (эмультгаторы С-8, С-20, С-30, С-40). Во всех опытах по определению скорости полимеризации выход полимера пропорционален времени и мало зависит от изменяющейся в процессе полимеризации концентрации мономера до относительно высоких степеней конверсии порядка 40—50% (рис. 2). В присутствии ПАВ со степенью оксиэтилирования, равной 8, процесс протекает со скоростью, близкой к скорости полимеризации в массе (кривые 4 и 5, рис. 2); при этом образуется:

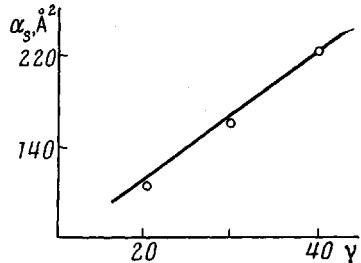


Рис. 3

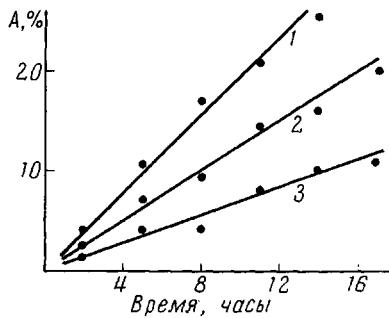


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость площади, занимаемой молекулой неионного эмульгатора на поверхности раздела фаз α_s , от числа групп ОЭ в молекуле ПАВ γ . Эмульгаторы: С-20, С-30, С-40

Рис. 4. Разложение ПБ во времени в водно-толуольной эмульсии, стабилизированной эмульгаторами:

1 — С-40; 2 — С-30; 3 — С-20. Концентрация эмульгатора 0,05 моль/л углеводородной фазы. Соотношение фаз углеводород:вода (по объему) 1:3, 60°. А — количество разложившейся ПБ

сuspензия с диаметром частиц порядка 10^4 \AA , и полимер имеет средний молекулярный вес около $5 \cdot 10^4$. Дальнейшее увеличение длины гидрофильной части молекулы ПАВ приводит к повышению его эффективности как эмульгатора. Начиная с определенной степени оксиэтилирования (в данном случае 20 групп ОЭ на молекулу ПАВ), реализуются характерные для эмульсионной полимеризации высокие скорости процесса, образуются латексы с высокой дисперсностью (диаметры частиц 400—2000 \AA) и полимер высокого молекулярного веса.

Влияние величины полярной части молекулы неионного эмульгатора на кинетику полимеризации связано, по-видимому, с увеличением поверхности раздела фаз, стабилизируемой одной молекулой ПАВ, что подтверждается опытами по мыльному титрованию неионными эмульгаторами латексов, полученных с помощью ионогенных эмульгаторов. В исследованном диапазоне степеней оксиэтилирования площадь, занимаемая одной молекулой эмульгатора в адсорбционном слое на поверхности полимерно-мономерных частиц, линейно зависит от длины гидрофильной части молекулы ПАВ (рис. 3). Увеличению длины полярной части на одну группу ОЭ соответствует возрастание площади, занимаемой одной молекулой эмульгатора, примерно на $5,5 \text{ \AA}^2$.

Для этого же ряда эмульгаторов был исследован распад ПБ в водно-толуольной эмульсии (рис. 4). Как следует из этих данных, увеличение числа групп ОЭ в молекуле ПАВ ускоряет распад ПБ.

Сопоставление результатов, представленных на последних трех рисунках, т. е. скорости полимеризации и распада инициатора с изменением площади, занимаемой молекулами эмульгатора в адсорбционном слое, позволяет, по нашему мнению, сделать вывод о том, что распад инициатора

происходит вблизи границы раздела полярной и неполярной фаз на поверхности латексных частиц.

Этот факт имеет принципиальное значение, поскольку выделяет гидрофильные группы в молекуле эмульгатора в качестве фактора, способствующего реакциям распада инициатора и эффективному инициированию.

Возможность массообмена, наличие которого предполагается при использовании ионогенных эмульгаторов, здесь полностью отсутствует.

Каждую частицу можно рассматривать как независимую микросистему, в которой инициирование происходит на поверхности частиц, а рост и обрыв полимерных цепей — в их объеме. В этом случае параметром, определяющим закономерности протекания полимеризации в неионных полимеризационных системах будет являться отношение между поверхностью и объемом частиц. Подтверждением сделанного предположения могут служить приведенные ниже экспериментальные факты и их краткое рассмотрение. В этом рассмотрении количества всех исходных и промежуточных соединений отнесены к единице объема мономера (мл).

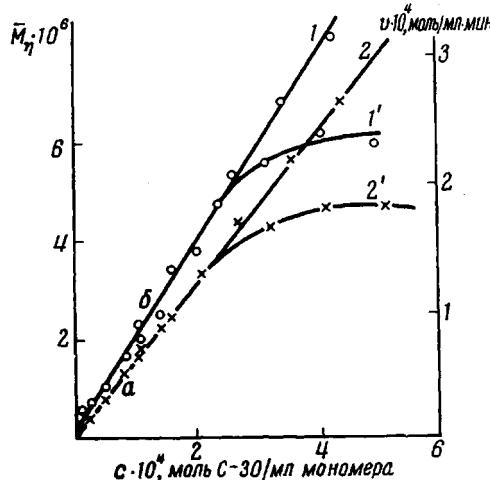


Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации (a) и средних молекулярных весов полистирола (b) от соотношения эмульгатор : мономер

1, 2 — изменялось соотношение фаз (при постоянной концентрации эмульгатора в водной фазе); 1', 2' — изменялась концентрация эмульгатора при постоянном соотношении фаз. Эмульгатор С-30; инициатор ДАК ($1.04 \cdot 10^{-4}$ моль/мл мономера), 50°

где $[I]$ — концентрация инициатора, $[I]_s$ — концентрация инициатора, находящегося на поверхности частиц, занятой молекулами эмульгатора, k — константа пропорциональности. Поверхность частиц S , полностью покрытых слоем эмульгатора, связана с количеством эмульгатора E следующим соотношением:

$$S = a_s \cdot E \cdot N_A \quad (2)$$

или при отнесении к объему органической фазы (мл)

$$\frac{S}{V} = a_s \cdot E \cdot N_A / V \quad (3)$$

Здесь N_A — число Авогадро.

Необходимо подчеркнуть, что, как следует из экспериментальных результатов, полученных в настоящей работе, скорость и средняя степень полимеризации пропорциональна величине E/V в широком диапазоне соотношений эмульгатор : мономер (рис. 5).

Для стационарного состояния полимеризационной системы справедливы следующие соотношения:

$$\beta \cdot k_i [I]_s = 2k_o [P]^2 \quad (4)$$

$$[P] = \left(\beta \frac{k_i}{2k_o} \cdot [I]_s \right)^{1/2}, \quad (5)$$

где β — эффективность инициирования, k_1 и k_0 — константы скоростей распада инициатора и обрыва полимерных цепей соответственно.

Выражение для общей скорости полимеризации в присутствии использованного ряда оксиэтилированных ПАВ с учетом соотношений (3) и (5) может быть представлено в следующем виде:

$$v = k_p \cdot \left(\beta \cdot \frac{k_1}{2k_0} \right)^{1/2} \cdot [I]^{1/2} \cdot N_A \cdot \delta \cdot \gamma \cdot \frac{E}{V} \cdot [M] \quad (6)$$

Здесь $\delta \cdot \gamma = a_s$ (рис. 3), δ — часть поверхности, приходящаяся на одну группу ОЕ в адсорбционном слое, γ — число групп ОЕ в молекуле эмульгатора.

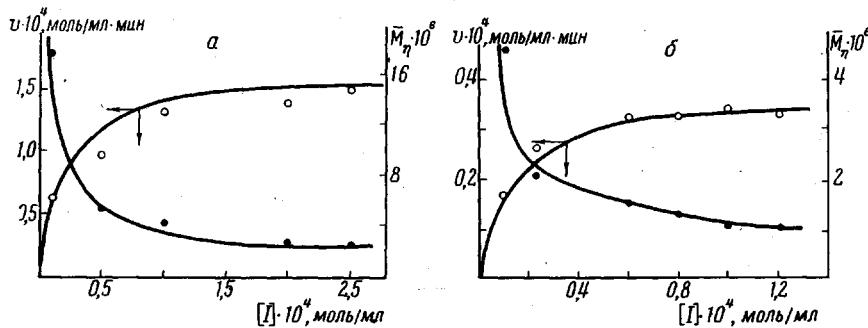


Рис. 6. Зависимость скорости полимеризации и среднего молекулярного веса полистирола от концентрации инициатора ДАК. Эмульгаторы: С-30 ($0,53 \cdot 10^{-4}$ моль/мл мономера) (a), С-40 ($1,71 \cdot 10^{-4}$ моль/мл мономера) (b), 50°. Кривые построены по уравнениям (8) и (9)

Средняя степень полимеризации определяется аналогичным выражением

$$\bar{P} = \frac{k_p}{k_0^{1/2} (\beta \cdot k_1)^{1/2}} [I]^{1/2} \cdot N_A^{-1/2} \cdot \delta \cdot \gamma \cdot \frac{E}{V} [M] \quad (7)$$

Уравнения (6) и (7) могут быть представлены в форме, удобной для экспериментальной проверки

$$\left(\frac{\gamma \cdot E}{v \cdot V} \right)^2 = \frac{A^2}{a} \cdot \frac{1}{[I]} + \frac{A^2 \cdot b}{a} \quad (8)$$

$$\left(\frac{\bar{P} \cdot V}{\gamma \cdot E} \right)^2 = \frac{B^2}{a} \cdot \frac{1}{[I]} + \frac{B^2 \cdot b}{a}, \quad (9)$$

где

$$A = k_p (\beta \cdot k_1 / k_0)^{1/2} \cdot \delta \cdot N_A [M] \quad (10)$$

$$B = k_p / k_0^{1/2} (\beta \cdot k_1)^{-1/2} \cdot \delta \cdot N_A [M] \quad (11)$$

Рассчитанные по уравнениям (8) и (9) зависимости соответствуют экспериментальным данным (рис. 6).

Интересно отметить, что оба последних соотношения могут быть представлены в виде выражений, весьма близких по своему содержанию к выводам, полученным в рассмотрении Штокмайера — Ван дер Гоффа [13, 14].

Действительно, параметр S/V (пропорциональный E/V) связан со степенью дробления частиц $1/D$ соотношением

$$S/V = 6 \cdot 1/D, \quad (12)$$

которое справедливо при следующих условиях: 1) число полимерно-мономерных частиц не меняется в ходе полимеризации, 2) весь мономер находится в объеме частиц и все количество эмульгатора на их поверхности.

С учетом выражения (12), соотношения (6) и (7) могут быть представлены в следующем виде:

$$v = 6 \cdot k_p / k_0^{1/2} \cdot 1/D (\beta \cdot k_1)^{1/2} \cdot [I]_s^{1/2} \cdot [M] \quad (13)$$

$$\bar{P} = \frac{k_p}{k_0^{1/2} (\beta \cdot k_1)^{1/2}} [I]_s^{-1/2} \cdot 6 \cdot 1/D \cdot [M] \quad (14)$$

Полученные выражения для общей скорости полимеризации и степени полимеризации отличаются от аналогичных зависимостей для полимеризации в растворе или в массе наличием члена $(6 \cdot 1/D = S/V)$, однозначно определяющим степень дробления реакционной смеси.

**Молекулярно-весовое распределение полимеров,
полученных в присутствии эмульгатора С-40
(Концентрация ДАК $1,5 \cdot 10^4$ моль/мл мономера, соотношение
фаз углеводород : вода (по объему) 1 : 2, 50°)**

Концентрация эмульгатора, г/100 г водной фазы	Глубина полимеризации, %	$\bar{M}_w \cdot 10^6$	$\bar{M}_n \cdot 10^6$	\bar{M}_w / \bar{M}_n
4	5	2,52	2,29	1,11
4	30	1,21	0,98	1,23
4	60	1,00	0,58	1,72
4	90	1,05	0,60	1,75
16	30	2,90	2,08	1,40

Таким образом, в случае использования неионных эмульгаторов реализуется возможность выделения так называемого «фактора дробности» ($1/D$) в явном виде.

В заключение необходимо упомянуть о некоторых результатах определения молекулярно-весового распределения полистиролов, полученных методом ультрацентрифугирования. Как следует из данных, представленных в таблице, полимеры, полученные эмульсионной полимеризацией в присутствии неионных эмульгаторов, отличаются сравнительно высокой монодисперсностью.

Выходы

1. Исследована эмульсионная полимеризация стирола в присутствии неионных эмульгаторов с различной степенью оксиэтилирования, инициированная маслорастворимыми инициаторами. Изучено влияние концентрации инициатора, эмульгатора и объемного соотношения мономер : раствор эмульгатора на скорость полимеризации, средний молекулярный вес полимеров и средний размер латексных частиц.

2. Показано, что процессы полимеризации, осуществляемые с помощью неионных поверхностью-активных веществ, существенно отличаются от аналогичных процессов, проводимых в присутствии ионогенных эмульгаторов. Характерными особенностями таких систем является отсутствие свободного (не находящегося в объеме полимерно-мономерных частиц) мономера, постоянство средних размеров латексных частиц, начиная с глубины 8—10%, и высокая степень насыщенности адсорбционных слоев.

3. Полученные результаты оценены количественно. Выведенные соотношения вполне удовлетворяют экспериментальным данным.

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

Поступила в редакцию
14 I 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Грицкова, С. С. Медведев, М. Ф. Маргаритова, Коллоидн. ж., **26**, 163, 1964; Высокомолек. соед., **6**, 1880, 1964.
2. В. В. Дудукин, С. С. Медведев, И. А. Грицкова, Докл. АН СССР, **172**, 1125, 1967; Высокомолек. соед., **B9**, 188, 191, 1967.
3. В. В. Дудукин, И. А. Грицкова, И. М. Медведева, С. С. Медведев, З. М. Устинова, Н. М. Фодиман, Высокомолек. соед., **A10**, 456, 1968.
4. А. В. Зуйков, Т. С. Соловьева, Р. М. Панич, И. А. Грицкова, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **179**, 1377, 1968.
5. А. В. Зуйков, И. А. Грицкова, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **B10**, 591, 1968.
6. А. В. Зуйков, И. А. Грицкова, В. В. Дудукин, С. С. Медведев, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969.
7. В. В. Дудукин, Г. В. Отрошко, А. В. Зуйков, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **A12**, 376, 1970.
8. А. В. Зуйков, Диссертация, 1969.
9. J. M. Kolthoff, E. I. Mechan, C. W. Clegg, J. Polymer Sci., **6**, 73, 1951.
10. Г. Д. Бережной, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, И. В. Полуяна, Высокомолек. соед., **6**, 79, 1964.
11. R. Orr, L. Vreitman, Canad. J. Chem., **38**, 668, 1960.
12. R. Orr, Rubber and Plast. Age, **41**, 1027, 1960.
13. W. H. Stockmayer, J. Polymer Sci., **24**, 314, 1957.
14. B. M. E. Van der Hoff, J. Polymer Sci., **33**, 487, 1958.

THE POLYMERIZATION OF STYRENE IN THE PRESENCE OF NON-IONIC EMULSIFIERS

**S. S. Medvedev, A. V. Zuykov, I. A. Gritskova,
V. V. Dudukin**

Summary

The emulsion polymerization of styrene in the presence of non-ionic emulsifiers with different degree of hydroxyethylation was studied. It was shown that polymerization carried out in the presence of non-ionic emulsifiers differs greatly from analogous polymerization carried out in the presence of ionic surface active substances. Peculiarities which are characteristic for these type of systems are the absence of free monomer outside of polymer-monomer particles, constant average latex particle sizes, beginning with 8–10% conversion and a high degree of saturation of adsorption layers throughout the whole process. The influence of initiator, emulsifier, and volume ratio monomer: solution on the rate of polymerization, average molecular weight of the polymers, and the average latex particle size was studied. The results were checked quantitatively.
