

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1977

УДК 541.64 : 542.952

ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОЛЯРНЫХ МОНОМЕРОВ

Елисеева В. И., Зуйков А. В.

Изучена эмульсионная полимеризация гомологического ряда алкилакрилатов в новом аспекте — межфазных явлений на границе раздела фаз. Полученные результаты позволили объяснить особенности в кинетике полимеризации мономеров, различающихся полярностью. Установлено, что фактором, который необходимо учитывать при анализе механизма процесса, являются межмолекулярные взаимодействия на границе раздела фаз. Увеличение этих взаимодействий — снижение межфазного напряжения — приводит к уменьшению энергии адсорбции эмульгатора и соответственно к понижению энергетического барьера флокуляции частиц. В связи с этим флокуляционный механизм формирования частиц органически присущ эмульсионной полимеризации полярных мономеров. На данной границе раздела энергия адсорбции эмульгатора существенно зависит от его природы, что может быть использовано в качестве критерия выбора эмульгатора для данного мономера. Получено экспериментальное уравнение скорости полимеризации $v \sim c_a^x \cdot c_i^{0.5}$ и показано, что порядок реакции по эмульгатору x является функцией энергии его адсорбции на данной границе. Таким образом, экспериментально установлена количественная связь между кинетикой эмульсионной полимеризации и адсорбционной характеристикой межфазной поверхности в полимеризационной системе.

Экспериментальный материал, полученный в последние годы, свидетельствует о том, что модель эмульсионной полимеризации стирола [1, 2], положенная в основу количественной теории эмульсионной полимеризации [3], несмотря на плодотворность, недостаточна для объяснения полимеризации во многих реальных системах. Попытка использовать установленные зависимости для объяснения полимеризации таких промышленно важных мономеров, как винилацетат, винилхлорид, акрилаты, и применить их к сополимеризации обычных мономеров с функционально замещенными мономерами, приводит к заключению, что некоторые существенные особенности этого процесса в теории не учтены. Поэтому теория не указывает путей устранения затруднений, встречающихся при полимеризации указанных мономеров в производстве, и не создает основы для усовершенствования и автоматизации технологии.

В предложенных моделях, в частности, не учитывается степень межмолекулярных взаимодействий на границе раздела фаз — фактор, определяющий коллоидное поведение полимеризационной системы и, следовательно, влияющий на кинетику процесса. Очевидно, при полимеризации в водной среде этот фактор имеет тем большее значение, чем более полярен мономер, т. е. в случае виниловых мономеров $\text{CH}_2=\text{CHR}$, чем более полярен заместитель R. От этого фактора будет зависеть обмен между фазами и такие важные параметры процесса, как истинная и коллоидная растворимость мономера в воде, адсорбция эмульгатора, равновесная концентрация мономера в частицах, взаимодействие между частицами и др. Существенное различие этих параметров при полимеризации полярных и гидрофобных мономеров должно привести к значительным изменениям в механизме образования частиц, в кинетике процесса, в коллоидном по-

ведении образующихся латексных систем. В дальнейшем нами будет рассмотрен именно этот аспект эмульсионной полимеризации.

При выводе уравнения скорости Смитом и Юэртом [3] предполагалось, что молекулярная площадь эмульгатора в мицеле и в адсорбционном слое полимерно-мономерной частицы имеет одинаковую величину, и образующаяся поверхность немедленно стабилизируется по мере ее возникновения. Поэтому число образовавшихся вначале частиц и скорость процесса остаются постоянными вплоть до исчезновения капель мономера.

В работе [4] уравнение скорости выведено с учетом возможной флокуляции частиц, при которой общая поверхность, где реализуется процесс, сохраняется постоянной [5]; однако и в этом уравнении порядок реакции по эмульгатору (постоянная величина, равная 0,5) не связан с поверхностной активностью последнего в данной системе.

Предположение о значении адсорбционной способности эмульгатора для кинетики эмульсионной полимеризации было высказано ранее нами [6] для полимеризации полярных мономеров, а Роу [7] и Роббом [8] — также для стирола.

Электронно-микроскопическое исследование структуры частиц некоторых акрилатных латексов с применением метода кислородного травления препаратов позволило нам [9–11] установить, что эти частицы состоят из микроглобул. Число микроглобул в частице колеблется от одного до нескольких десятков в зависимости от типа (полярности) мономера. В частицах латексов на основе более гидрофобных мономеров микроглобул не было обнаружено. Это позволило нам высказать предположение о флокуляционном механизме образования частиц, присущем полярным мономерам.

Уже давно было показано, что поверхностная активность, т. е. адсорбируемость вещества на границе раздела фаз, тем меньше, чем меньше разность в их полярности [12], т. е. в случае эмульсионной полимеризации — чем выше полярность мономера.

Действительно, в ряде работ [13–16] установлено, что молекулярная площадь эмульгатора в насыщенном адсорбционном слое латексных частиц существенно увеличивается с повышением полярности мономера. Так, в ряду алкилакрилатных латексов она возрастает от метилакрилата (МА) к бутилакрилату (БА) [13, 15], для стирольного латекса она в 2,5 раза меньше, чем для метилметакрилатного [14]. Таким образом, с увеличением полярности мономера уменьшается степень защищенности частиц адсорбционными слоями эмульгатора.

В работе [17] было показано, что при эмульсионной полимеризации винилацетата дисперсионная среда готового латекса содержит эмульгатор в количестве, в два раза превышающем ККМ, т. е. эмульгатор при полимеризации не исчерпывается из реакционной системы. Аналогичные результаты получены нами при полимеризации МА с алкил- и алкиларилсульфонатами.

Полученные в работе [18] данные по адсорбции водорастворимых макромолекул на частицах латекса свидетельствуют о том, что для адсорбции важна как природа полимера, так и природа адсорбирующегося вещества.

Из приведенных данных следует, что концентрация эмульгатора сама по себе (по крайней мере, для полярных мономеров) не определяет ни число частиц, ни общую поверхность дисперсной фазы, т. е. ни один из критических факторов, принятых исследователями при выводе уравнений скорости [3, 4].

Ниже приведены результаты работы по изучению эмульсионной полимеризации низших алкилакрилатов с эмульгаторами различной природы, проведенной нами в плане изучения их адсорбционных характеристик и влияния этих характеристик на кинетику процесса.

Использованные материалы и методики описаны нами ранее [15, 19–21].

Адсорбционные характеристики межфазной поверхности оценивали несколькими методами, начиная с исходной системы и кончая готовым латексом.

Энергию адсорбции эмульгатора на границе мономер – вода определяли из полученной статтогенометрическим методом изотермы поверхностного натяжения по уравнению

$$E = RT \ln - \frac{\partial \sigma_{1,2} / \partial c_s}{\delta RT},$$

где δ – толщина адсорбционного слоя принималась равной 10 Å, $\sigma_{1,2}$ – межфазное натяжение мономер – раствор эмульгатора, c_s – концентрация эмульгатора, моль/л.

Значения энергии адсорбции для додецилсульфата натрия (ДДСН) и разных мономеров приведены в табл. 1.

Полученные результаты нельзя объяснить формальным различием полярности мономеров [12]: согласно имеющимся данным [22] дипольные моменты низших алкилакрилатов имеют практически одинаковое значение. По-видимому, здесь играет роль полярность самой границы раздела, увеличивающаяся от БА к МА вследствие увеличения взаимной растворимости граничащих фаз и ввиду возрастания степени поляризации карбонильной группы в данном ряду мономеров, молекулы которых ориентируются карбонильной (наиболее полярной) группой к водной фазе. В дальнейшем, говоря здесь о полярности мономера, мы будем иметь в виду именно этот ее аспект.

Таблица 1

Поверхностное натяжение на границе раздела фаз мономер – вода $\sigma_{1,2}$ и энергия адсорбции эмульгатора ДДСН на этой границе

Мономер	$\sigma_{1,2}$, эр/см ²	E, ккал/моль
МА	13,0	4,8
Этилакрилат (ЭА)	21,5	5,3
БА	28,5	6,15

Таблица 2

Энергия адсорбции эмульгаторов различной химической структуры на границе раздела ЭА – вода

Эмульгатор	E, ккал/моль	Эмульгатор	E, ккал/моль
ДДСН	5,3	Оксиситилированный цетиловый спирт (С-30)	
Алкиларилполигликольсульфат аммония (ААПГС)	6,1		6,1
Алкилполигликольсульфат натрия (АПГС)	5,6		

Определенная тем же путем энергия адсорбции эмульгаторов различной химической структуры на данной границе раздела (ЭА – вода) также существенно различается (табл. 2).

Итак, полученные результаты свидетельствуют о том, что энергия адсорбции эмульгатора на исходной межфазной границе в полимеризационной системе существенно зависит от структуры молекул и мономера и эмульгатора. Представляло интерес проследить, как этот факт отражается на кинетике адсорбции эмульгатора в процессе полимеризации.

Кинетику расхода эмульгатора исследовали по изменению электропроводности полимеризующейся системы (полимеризацию инициировали перекисью бензоила) [19, 23]. Изучали скорость расхода и равновесную адсорбцию эмульгаторов различной структуры (ДДСН, ААПГС) при полимеризации МА, ЭА и БА. Кинетические кривые расхода эмульгатора, отнесенного к конверсии, представлены на рис. 1. Видно, что с увеличением полярности мономера скорость адсорбции эмульгатора и равновесное значение последней существенно снижаются. Эти данные для ДДСН кор-

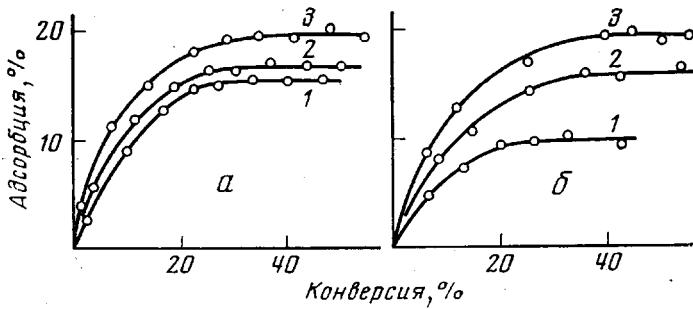


Рис. 1. Адсорбция эмульгатора ААПГС (а) и ДДСН (б) в ходе полимеризации: 1 – МА, 2 – ЭА, 3 – БА

релируют с энергией его адсорбции на границе мономер – вода (табл. 1). Снижение адсорбции эмульгатора в процессе полимеризации с полярностью мономера более резко выражено для эмульгатора ДДСН, чем для ААПГС, ввиду, очевидно, большей энергии адсорбции последнего на полярной поверхности раздела (табл. 2).

Последние опыты указывают на то, что для адсорбции эмульгатора имеет значение именно полярность мономера (в указанном выше аспекте), а не сам факт увеличения растворимости его в воде. При инициировании перекисью бензоила полимеризация в водной фазе исключалась и, соответственно, исключалось образование поверхностно-активных олигомеров и радикалов в водном растворе, возможное при персульфатном инициировании. Такие олигомеры, концентрация которых с увеличением растворимости мономера в воде возрастает, могут адсорбироваться поверхностью частиц, в результате чего может уменьшиться адсорбция специально вводимого эмульгатора.

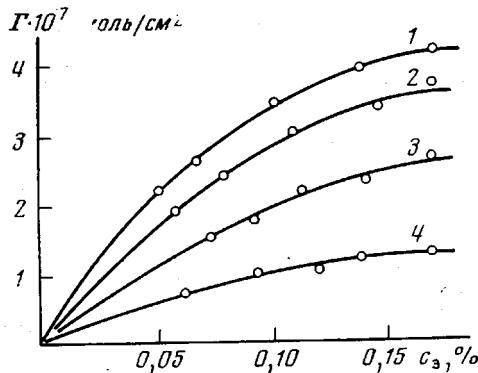


Рис. 2. Адсорбция ДДСН в зависимости от равновесной концентрации эмульгатора в водной фазе латексов на основе мономеров: 1 – ГА, 2 – БА, 3 – ЭА, 4 – МА

проводили методом адсорбционного титрования с использованием специально синтезированных (в присутствии ДДСН и персульфата аммония) латексов МА, ЭА, БА, гексилакрилата (ГА) и стирола [15]. Физико-химические свойства этих латексов существенно различались: размер частиц и степень заполнения межфазного слоя эмульгатора уменьшались с понижением полярности мономера от МА к стиролу.

Результаты адсорбционного титрования латексов показаны на рис. 2, из которого видно, что равновесная адсорбция эмульгатора снижается с увеличением полярности мономера.

Как и следовало ожидать, величина S_a на частицах различных латексов изменяется антибатно энергии его адсорбции на исходной границе раздела мономер – вода, определенной из изотерм поверхностного натяжения. Это видно из сопоставления полученных экспериментальных данных в табл. 3.

Из изложенного следует, что существует корреляция между характеристиками межфазной поверхности полимеризационной системы, определенными тремя разными методами.

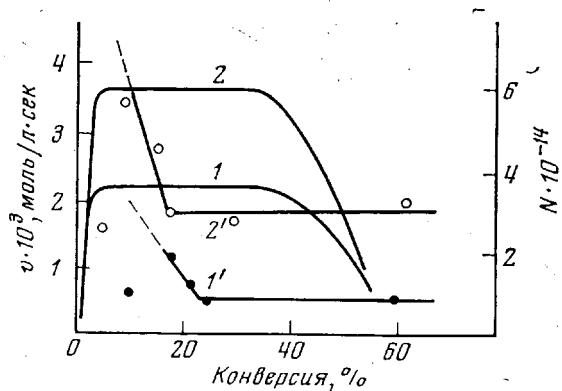


Рис. 3. Изменение скорости полимеризации (1, 2) и числа частиц (1', 2') с конверсией при полимеризации ЭА в присутствии 0,3% (1) и 0,8% ДДСН (2) от веса мономера; персульфат аммония 0,5% к весу мономера; соотношение фаз 1 : 9; 318° К

Представляло интерес проследить, как отражается снижение адсорбционной способности межфазной поверхности в полимеризационной системе на кинетике образования латексов.

На рис. 3 графически представлена зависимость от конверсии скорости v и числа частиц N , определенного методом поточной ультрамикроскопии [20] при полимеризации ЭА в присутствии ДДСН и персульфата аммония. Видно, что при разных концентрациях эмульгатора имеют место одни и те же закономерности: v вначале быстро растет, достигает постоянного значения и при конверсии $\sim 38\%$ уменьшается вплоть до окончания процесса; N вначале проходит через максимум, затем снижается до некоторого значения, остающегося постоянным до глубокой конверсии. Существенно, что корреляция между v и N , характерная для полимеризации

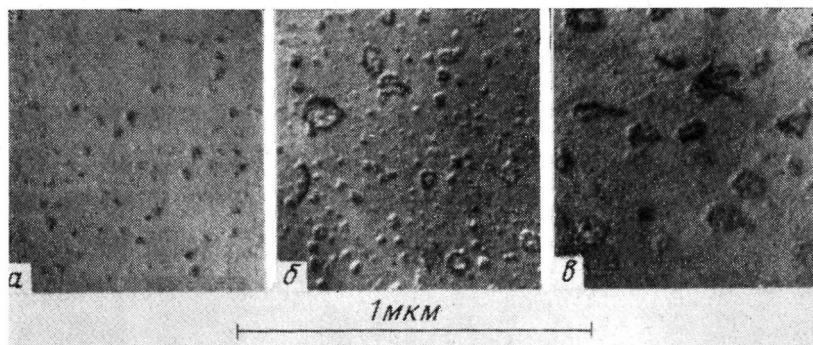


Рис. 4. Электронные микрофотографии этилакрилатного латекса при конверсии 15,6 (a), 38 (b) и 45,9% (c); ДДСН — 2, персульфат аммония — 0,3% от веса мономера; соотношение фаз 1 : 2, 333° К

стирола, отсутствует. Однако скорость на постоянном участке и конечное значение N возрастают с концентрацией эмульгатора. На рис. 4 представлены электронные микрофотографии образцов этилакрилатного латекса, отобранных на участке постоянной скорости. Из них видно, что на этом участке имеет место интенсивная флокуляция частиц. Оценка изменения числа частиц на различной глубине полимеризации, проведенная на основе данных поточной ультрамикроскопии [23], скорректированных по

данным электронной микроскопии, показывает, что число частиц при полимеризации от 15 до 38%-ной конверсии уменьшается на 1,5 порядка. Это соответствует опубликованным нами ранее данным о содержании микроглобул в частицах акрилатных латексов, определенном методом исследования структуры частиц [9, 10], и согласуется с тем, что на участке постоянной скорости суммарная поверхность частиц мало меняется. Последнее показано нами определением (методом адсорбционного титрования) суммарной поверхности частиц на различной глубине полимеризации ЭА в присутствии водорастворимого инициатора (рис. 5). Аналогичная закономерность – флокуляция частиц при

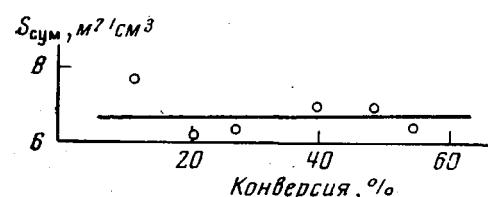


Рис. 5. Зависимость суммарной поверхности частиц $S_{\text{сум}}$ (в 1 мк латекса) от конверсии при полимеризации ЭА в присутствии $1,04 \cdot 10^{-3}$ моль/л ДДСН и $0,44 \cdot 10^{-3}$ моль/л персульфата аммония; соотношение фаз мономер : вода 1 : 9; 318° К

сохранении общей поверхности – показана для полимеризации MMA [5]. Конечно, степень флокуляции частиц и соответственно число первичных глобул в латексной частице будут зависеть, наряду с их устойчивостью, от соотношения фаз, т. е. от среднего расстояния между частицами.

Наблюдаемая интенсивная флокуляция частиц, особенно в начале процесса, может быть объяснена слабой защитой их полярной поверхности разреженными слоями эмульгатора. Эта флокуляция мелких частиц с крупными происходит вплоть до исчезновения мелких, менее устойчивых, согласно [24], частиц из системы.

Следует отметить, что максимум на кривой числа частиц наблюдался нами и при концентрациях эмульгатора, при котором он не исчерпывается из полимеризационной системы ($\sigma_{\text{лат}} \leq \sigma_{\text{ккм}}$), что имело место, например, для опыта 2 рис. 3 (кривая 2'). Таким образом, флокуляция частиц не является следствием недостатка эмульгатора в системе [22], а объясняется ограниченной возможностью его адсорбции.

С целью объяснения характерных точек на кинетических кривых скорость – конверсия (рис. 3) была определена равновесная концентрация ЭА в частицах этилакрилатного латекса методом измерения упругости пара [25], которая в опытах с различным диаметром частиц латекса колебалась в пределах 3,58–4,15 об. долей мономер/полимер при 318° К; эта равновесная концентрация соответствует исчезновению капель мономера из реакционной системы при конверсии 20–22%, тогда как скорость остается постоянной до ~40%-ной конверсии.

Любопытно, что такого несоответствия – продолжения участка постоянной скорости после исчезновения капель мономера – мы не наблюдали при использовании маслорастворимого инициатора. Окончание стационарного периода в этом случае для МА, ЭА и БА имело место при конверсиях 15,8; 26,6 и 32,4% соответственно, т. е. приблизительно совпадало с моментом исчезновения мономерной фазы (исчезновение капель мономера рассчитывали по данным настоящей работы и [26]). Таким образом, продолжение участка постоянной скорости после исчезновения капель мономера характерно лишь для персульфатного инициирования.

Логарифмические зависимости скорости полимеризации ЭА (на постоянном участке) от концентрации инициатора c_i (при уравнивании

ионной силы раствора) и от концентрации эмульгатора при использовании эмульгаторов различного химического строения и разных мономеров [24, 27] представлены на рис. 6, который позволяет предположить, что скорость полимеризации описывается уравнением

$$v \sim c_a^x \cdot c_n^{0.5}$$

где x зависит от природы эмульгатора и мономера. Вид полученного уравнения не отличается от выведенного Смитом и Юэром [3] и Медведевым [4]. Новым в нем является непостоянство значения x , которое,

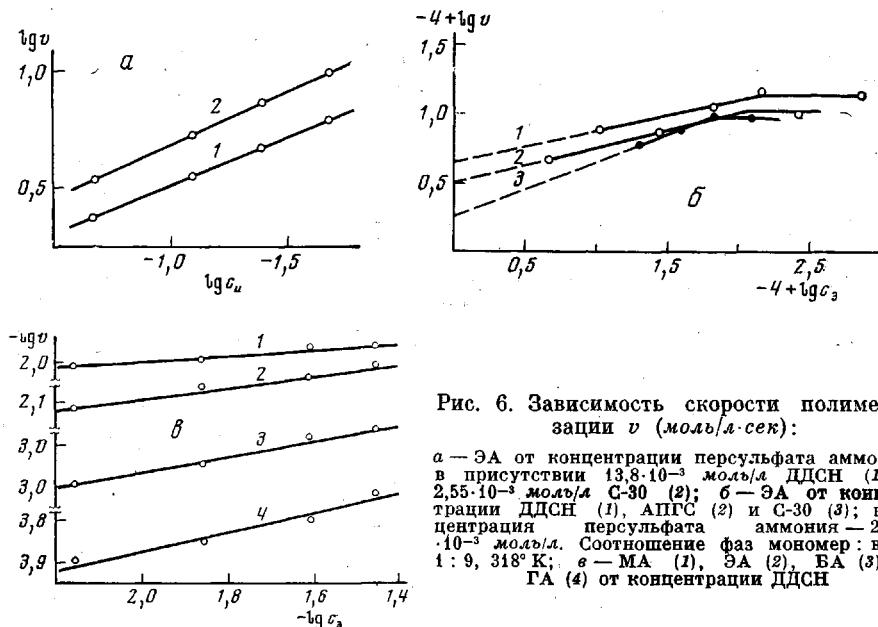


Рис. 6. Зависимость скорости полимеризации v (моль/л·сек):

a — ЭА от концентрации персульфата аммония в присутствии $13,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л ДДСН (1) и $2,55 \cdot 10^{-3}$ моль/л С-30 (2); *b* — ЭА от концентрации ДДСН (1), АПГС (2) и С-30 (3); концентрация персульфата аммония — $2,19 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Соотношение фаз мономер : вода 1 : 9, 318°K ; *c* — МА (1), ЭА (2), БА (3) и ГА (4) от концентрации ДДСН

как видно из табл. 4, коррелирует с энергией адсорбции эмульгатора на межфазной границе раздела, за меру которой может быть также принята величина, обратная молекулярной площади эмульгатора [27], занимаемой им в насыщенном адсорбционном слое ($x = k/S_a$).

Наблюдаемая корреляция может быть объяснена меньшей зависимостью суммарной поверхности частиц, являющейся основной зоной полимеризации, от концентрации эмульгатора при снижении энергии его адсорбции. В пользу того, что именно в поверхностном слое реализуется полимеризационный процесс, свидетельствует тот факт, что в присутствии водорастворимого инициатора на участке постоянной скорости суммарная поверхность частиц меняется мало.

Таблица 4

Зависимость порядка реакции от энергии адсорбции эмульгатора на межфазной границе

Эмульгатор	Мономер	x	$E, \text{ккал/моль}$	$S_a, \text{нм}^2$	$k = xS_a, \text{нм}^2$
ДДСН	МА	0,13	4,8	1,76	0,229
	ЭА	0,2 [21] (0,25 [27])		0,86	
АПГС С-30	»	0,25	5,6	—	—
		0,38		—	
ДДСН	БА	0,33	6,15	0,61	0,201
	ГА	0,46		0,53	0,244
	Стирол	0,5 [4]		0,49	0,245

Новым результатом работы является, с одной стороны, установление того факта, что максимальная концентрация эмульгатора в адсорбционном слое частиц определяется природой мономера и эмульгатора и во многих реальных системах не может быть высокой даже при предельном заполнении адсорбционных слоев. Пониженная концентрация эмульгатора в адсорбционных слоях частиц на основе полярных мономеров вызвана снижением энергии его адсорбции на межфазной границе. Это приводит к флокуляционному механизму образования частиц, который, по-видимому, присущ полярным мономерам. С другой стороны, установлена корреляция между порядком реакции по эмульгатору и энергией его адсорбции на межфазной границе; такая корреляция указывает на тесную связь между адсорбционными характеристиками межфазной поверхности и кинетикой эмульсионной полимеризации.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
29 III 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Юрченко, С. М. Минц, Докл. АН СССР, 47, 106, 1947.
2. W. D. Herkis, J. Amer. Chem. Soc., 69, 1428, 1947.
3. W. V. Smith, R. H. Ewart, J. Chem. Phys., 16, 529, 1948.
4. С. С. Медведев, В кн. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», 1968, стр. 5.
5. Т. Кришан, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 5, 585, 1963.
6. V. I. Yeliseyeva, Acta Chem. Acad. Sci. Hung., 71, 465, 1972.
7. Ch. P. Roe, Industr. and Engng Chem., 60, 20, 1968.
8. J. D. Robb, J. Polymer Sci., 7, A-1, 417, 1969.
9. В. И. Елисеева, Н. Г. Жаркова, В. М. Лукьянович, Высокомолек. соед., A9, 2478, 1967.
10. В. И. Елисеева, Н. Г. Жаркова, В. М. Лукьянович, Докл. АН СССР, 178, 1113, 1968.
11. В. И. Елисеева, П. И. Зубов, В. Ф. Малофеевская, Высокомолек. соед., 7, 1348, 1965.
12. P. A. Rheinbinder, Z. phys. Chem., 129, 11, 1927.
13. В. И. Елисеева, Т. В. Бакаева, Высокомолек. соед., A11, 2186, 1969.
14. Th. Paxton, J. Colloid Interface Sci., 31, 19, 1969.
15. А. В. Зуйков, А. И. Василенко, Коллоидн. ж., 37, 640, 1975.
16. V. I. Yeliseyeva, A. V. Zuikov, in Emulsion Polymerization, ed. I. Piirma, J. L. Gardon, N. Y., 1976, p. 62.
17. J. W. Breitenbach, K. Kuchner, H. Fritze, H. Tarnowiecki, Brit. Polymer J., 2, 13, 1970.
18. J. G. Brodnyan, E. T. Kelly, J. Polymer Sci., C 27, 263, 1969.
19. В. И. Елисеева, С. А. Петрова, Докл. АН СССР, 202, 374, 1972.
20. В. И. Елисеева, А. В. Зуйков, А. Мамадалиев, Н. Г. Жаркова, Н. М. Кудрявцева, Ж. физ. химии, 49, 1044, 1975.
21. В. И. Елисеева, А. Мамадалиев, А. В. Зуйков, Высокомолек. соед., A18, 1141, 1976.
22. В. А. Гранжан, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 14, 223, 1969.
23. В. И. Елисеева, А. В. Зуйков, С. В. Лавров, Высокомолек. соед., A18, 648, 1976.
24. A. S. Dunn, H. Chong, Brit. Polymer J., 2, 49, 1970.
25. E. Vanzo, R. H. Marchesault, V. Stannet, J. Colloid. Sci., 20, 62, 1965.
26. J. L. Gardon, J. Polymer Sci., 6, A-1, 2859, 1968.
27. А. В. Зуйков, А. И. Василенко, В. И. Елисеева, Высокомолек. соед., B9, 707, 1976.