

ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА ПРИ НИЗКОМ СОДЕРЖАНИИ МОНОМЕРА В СИСТЕМЕ

*Мишааль Хаддаж, Литвиненко Г. И., Грицкова И. А.,
Каминский В. А., Праведников А. Н.*

Согласно наиболее распространенной точке зрения, развитой Харкинсом и Юрженко [1–3], образование полимер-мономерных частиц (ПМЧ) в процессе эмульсионной полимеризации происходит в результате попадания свободного радикала в мицеллы ПАВ, содержащие солюбилизованный мономер. Скорость полимеризации пропорциональна числу ПМЧ, мономер поступает в ПМЧ из капель мономера через водную фазу в результате диффузии. Количественная теория, основанная на этих представлениях, была впервые дана Смитом и Эвартом [4]. Хотя анализу процессов эмульсионной полимеризации посвящено большое число работ [5], до настоящего времени не представляется возможным сделать однозначные выводы о механизме образования ПМЧ. Так, в последнее время Праведниковым и сотр. развиваются представления о том, что формирование ПМЧ происходит из капель микроэмulsionии, образующейся в результате микроэмульгирования мономера [6]. Проведенные исследования показали, что объем образующейся микроэмulsionии существенно зависит от природы ПАВ, значительно увеличиваясь при возрастании растворимости эмульгатора в органической фазе, а также в присутствии низкомолекулярных соединений, имеющих дифильную природу [7, 8]. В исходной эмульсии присутствуют оба предполагаемых типа зародышей ПМЧ – мицеллы и капли микроэмulsionии. В связи с этим представляют интерес выяснить, какие факторы определяют образование ПМЧ по тому или иному механизму в присутствии ПАВ различной природы.

В настоящей работе исследована эмульсионная полимеризация мало-растворимого в воде мономера – стирола при содержании его в системе, близком к предельной величине солюбилизации в мицеллах ПАВ (2%), т. е. в условиях, когда возможно протекание процесса только по мицеллярному механизму.

Стирол – технический продукт, очищали от стабилизатора 10%-ным раствором NaOH, промывали водой до нейтральной реакции, сушили прокаленным хлористым кальцием и дважды перегоняли под вакуумом. Использовали фракцию с т. кип. 41°/1,6 кПа.

ДАК – технический продукт очищали двукратным переосаждением из метанольного раствора, т. пл. 101°. Персульфат калия марки х. ч. использовали без дополнительной очистки. Е-30 – алкилсульфонат натрия ($C_{15}H_{31}SO_3Na$) применяли без дополнительной очистки. Содержание основного вещества 99,8%. Дисперсионная среда – вода бидистиллят.

Скорость полимеризации измеряли дилатометрически. Освобождение раствора эмульгатора и мономера от воздуха и заполнение дилатометров проводили по методике, описанной в работе [6]. Эмульсию создавали магнитной мешалкой, помещенной в широкую часть дилатометрического сосуда. Температура полимеризации 50°. Полимеризацию стирола осуществляли после предварительного перемешивания системы в течение 30 мин при 15° для достижения полной солюбилизации стирола.

Зависимость выхода полимера от времени в присутствии инициатора $K_2S_2O_8$ с концентрацией $3,74 \cdot 10^{-7}$ моль/л приведена на рис. 1. На этой зависимости можно выделить участок, на котором скорость полимеризации остается практически постоянной и равной 7%/мин.

Наблюдаемая высокая скорость полимеризации свидетельствует об образовании в системе достаточно большого числа частиц. Аналогичные зависимости получены при инициировании полимеризации маслораствори-

мым инициатором ДАК с концентрацией $0,75 \cdot 10^{-4}$ моль/л (рис. 2). Как видно, при использовании в качестве инициатора персульфата калия длительность индукционного периода не меняется при увеличении соотношения фаз от 1 : 200 до 1 : 100, тогда как при использовании в качестве инициатора ДАК этот период сильно уменьшается.

В отличие от обычных условий полимеризации в системе с самого начала отсутствуют капли мономера и поступление мономера в ПМЧ определяется его перераспределением между мицеллами, водной фазой и

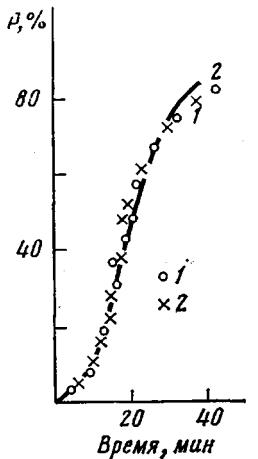


Рис. 1

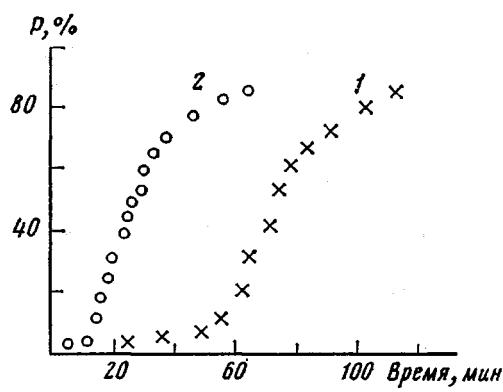


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость выхода полимера от времени. Эмульгатор – Е-30 (0,29 моль/л); инициатор – $K_2S_2O_8$ ($3,74 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Соотношение фаз мономер : вода = 1 : 200 (1), 1 : 100 (2). Сплошная кривая – расчет по уравнению (8)

Рис. 2. Зависимость выхода полимера от времени. Эмульгатор – Е-30 (0,29 моль/л); инициатор – ДАК ($0,75 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Соотношение фаз мономер : вода = 1 : 200 (1), 1 : 100 (2)

ПМЧ. Мицеллы эмульгатора присутствуют вплоть до окончания полимеризации. При этом объемная доля мономера в ПМЧ непрерывно уменьшается из-за отсутствия капель свободного мономера.

Проведем расчет скорости полимеризации в этих условиях. Ограничимся случаем водорастворимого инициатора, поскольку для систем с маслорастворимым инициатором необходимо использовать дополнительные предположения о скорости инициирования при образовании в ПМЧ одновременно двух первичных радикалов.

Для расчета скорости полимеризации необходимо найти зависимости от времени концентрации ПМЧ $N(t)$ и объемной доли в них мономера $\Phi_m(t)$. Поскольку при избытке эмульгатора высокая концентрация мицелл сохраняется до окончания полимеризации, можно считать, что образование ПМЧ происходит практически с постоянной скоростью в течение всего процесса, т. е. $N(t) \approx \rho t$, где ρ – скорость образования радикалов в водной фазе. Чтобы найти $\Phi_m(t)$, рассмотрим уравнение баланса по мономеру, которое учитывает перераспределение мономера между мицеллами, водной фазой и ПМЧ

(1)

$$c_m^0 + c_b^0 = \left[\Phi_m(t) + \frac{d_n}{d_m} (1 - \Phi_m(t)) \right] \int_0^t \frac{dN(\tau)}{d\tau} V(t, \tau) d\tau + c_m(t) + c_b(t),$$

где $c_m(t)$ и $c_b(t)$ – объемные доли мономера, солюбилизированного в мицеллах и растворенного в воде в момент времени t , c_m^0 и c_b^0 – соответствую-

щие значения при $t=0$, d_n и d_m — плотности полимера и мономера, $V(t, \tau)$ — объем в момент t ПМЧ, образовавшихся в момент τ .

Примем, что распределение мономера между водной фазой, мицеллами и ПМЧ в каждый момент является равновесным и описывается линейным соотношением

$$\frac{c_m(t)}{c_m^0} = \frac{c_b(t)}{c_b^0} = \frac{\Phi_m(t)}{\Phi_m^0}, \quad (2)$$

где Φ_m^0 — равновесная объемная доля мономера в ПМЧ, соответствующая его начальному содержанию в системе.

Объем ПМЧ $V(t, \tau)$ определяется выражением

$$V(t, \tau) = V_0 + \int_{\tau}^t \theta(t') dt', \quad (3)$$

где V_0 — начальный объем ПМЧ, $\theta(t)$ — скорость роста объема ПМЧ, которая связана с $\Phi_m(t)$ соотношением

$$\theta(t) = k_p \frac{\Phi_m(t)}{1 - \Phi_m(t)} \cdot \frac{d_m}{d_n}, \quad (4)$$

где k_p — константа скорости роста цепи.

Дифференцируя уравнение (1) по времени, получим с учетом выражений (2)–(4) уравнение для $x(t) = \Phi_m(t)/\Phi_m^0$

$$\left[1 - \frac{\Phi_m^0(d_n - d_m)(1 - x(t))}{d_n - \Phi_m^0 x(t)(d_n - d_m)} \right] = \frac{2\alpha t x(t)}{1 - \Phi_m^0 x(t)} \cdot \left[1 - \Phi_m^0 x(t) \left(1 - \frac{d_m}{d_n} \right) \right], \quad (5)$$

где $\alpha = \rho k_p \Phi_m^0 / 2 c_0$, $c_0 = c_m^0 + c_b^0$.

Решение уравнения (5) в предельном случае малого содержания мономера в системе ($\Phi_m \ll 1$) имеет вид

$$x(t) \approx \exp(-\alpha t^2) \quad (6)$$

Используя выражение для скорости полимеризации

$$\frac{dP}{dt} = k_p N(t) \Phi_m(t) c_0^{-1}, \quad (7)$$

получим зависимость конверсии от времени $P(t)$ в виде

$$P(t) \approx 1 - \exp(-\alpha t^2) \quad (8)$$

Из выражения (8) следует, что скорость полимеризации в рассмотренном приближении определяется одним параметром α и не зависит от соотношения фаз, что подтверждается экспериментальными данными, приведенными на рис. 1. Теоретическая кривая, приведенная на этом рисунке, найдена по уравнению (8) при $k_p = 80$ л/моль·с, $\rho = 4,3 \cdot 10^{-10}$ моль/л·с, $\Phi_m^0/c_0 = 25$, что соответствует $\alpha = 1,55 \cdot 10^{-3}$ мин⁻². При $P \leq 70\%$ теоретическая зависимость удовлетворительно описывает экспериментальные данные.

Выше отмечено, что расчет скорости полимеризации выполнен в предположении постоянства скорости образования ПМЧ. Это означает, что доля ПАВ, перешедшего в адсорбционный слой на поверхности ПМЧ, является малой. Для оценки этой доли найдем отношение полной поверхности ПМЧ к полной поверхности мицелл $\beta(t) = s_{\text{ПМЧ}}(t)/\mu_0 V_0^{1/2}$, где μ_0 — концентрация мицелл при $t=0$. Для $s_{\text{ПМЧ}}(t)$ имеем выражение

$$s_{\text{ПМЧ}}(t) = \int_0^t \frac{dN(\tau)}{d\tau} V^*(t, \tau) d\tau \quad (9)$$

Используя выражения (3) и (6), окончательно для β получаем

$$\beta(t) = \frac{\rho}{\mu_0 \alpha^{1/2}} \int_0^{\alpha^{1/2} t} \left[1 + \frac{d_m}{d_n} \frac{c_0}{\rho} (\pi \alpha)^{1/2} (\operatorname{erf}(\alpha^{1/2} t) - \operatorname{erf} y) \right]^{1/2} dy \quad (10)$$

Подставляя в уравнение (10) значения параметров, использованных при расчете $P(t)$, получаем, что во всем интервале конверсий $\beta < 10^{-2}$. Полученная оценка показывает, что предположение о постоянстве скорости образования ПМЧ является вполне оправданным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Harkins W. D. J. Chem. Phys., 1945, v. 13, № 9, p. 381.
2. Harkins W. D. J. Chem. Phys., 1946, v. 14, № 1, p. 47.
3. Юрженко А. И. Журн. химии, 1946, т. 16, вып. 8, с. 1174.
4. Smith W. V., Ewart R. H. J. Chem. Phys., 1948, v. 16, № 6, p. 592.
5. Елисеева В. И., Иванчев С. С., Кучанов С. И., Лебедева А. В. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. М.: Химия, 1976.
6. Грицкова И. А., Седакова Л. И., Мурадян Д. С., Праведников А. Н. Докл. АН СССР, 1978, т. 238, № 3, с. 607.
7. Watanabe A., Higashitsuji K., Nishizawa K. J. Colloid Interface Sci., 1978, v. 64, № 2, p. 278.
8. Shinoda K., Kunieda H. J. Colloid Interface Sci., 1973, v. 42, № 2, p. 381.

Московский институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова
Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
18.I.1982