

УДК 541.64:547.538.141

**ОСОБЕННОСТИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА  
ПРИ РАЗЛИЧНОМ ПРИГОТОВЛЕНИИ ИСХОДНОЙ ЭМУЛЬСИИ**

*Жаченков С. В., Литвиненко Г. И., Каминский В. А.,  
Ильменев П. Е., Павлов А. В., Гурьянова В. В.,  
Грицкова И. А., Праведников А. Н.*

Изучена кинетика эмульсионной полимеризации, формирования полимерно-монарных частиц и ММР полистирола в эмульсионных системах, приготовленных различным способом. Проанализированы факторы, влияющие на характер распределения латексных частиц по размерам и ММР.

В теории эмульсионной полимеризации принято [1], что протекание процесса и свойства конечного латекса полностью определяются природой и концентрациями мономера, инициатора и эмульгатора. В последние годы накопился ряд экспериментальных фактов, свидетельствующих о важной роли микроэмulsionи в образовании полимерно-монарных частиц [2]. На количество и размер капель микроэмulsionи влияют не только природа и концентрации компонентов эмульсионной системы, но и способ ее приготовления [3, 4]. Дисперсный состав исходной эмульсионной системы определяет, в свою очередь, протекание процесса полимеризации, в том числе формирование полимерно-монарных частиц (ПМЧ) и ММР полимера, поскольку скорость попадания радикалов в полимерно-монарные частицы и вероятность обрыва полимерных цепей (а следовательно, и ММ образующегося полимера) зависят от размера частиц. Однозначного соответствия между концентрациями компонентов эмульсионной системы и характеристиками процесса полимеризации не существует. Поэтому представляет интерес исследование влияния способа приготовления исходной эмульсионной системы на скорость полимеризации, распределение частиц по размерам и ММР.

Настоящая работа посвящена изучению кинетических закономерностей эмульсионной полимеризации стирола в системах, приготовленных различными способами. Рассмотрены основные факторы, влияющие на образование микроэмulsionи.

Стирол (технический продукт) очищали от стабилизатора 5%-ным водным раствором NaOH, промывали водой до нейтральной реакции, сушили прокаленным хлористым кальцием и дважды перегоняли в вакууме. Использовали фракцию, имеющую плотность  $d_{40}^{20}$  0,906 г/см<sup>3</sup>, т. кип. 41° при давлении 1,3 кПа,  $n_{D}^{20}$  1,5450. Инициатор — персульфат калия  $K_2S_2O_8$  марки х.ч. — применяли без дополнительной очистки. Эмульгаторы: дрезинат калия — калиевое мыло диспропорционированной канифоли (рН 12,5–12,7), получали путем омыления щелочью; парафинат калия

общей формулы  $\text{CH}_3—(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n—\overset{\text{O}}{\underset{\text{OK}}{\text{C}}}\text{—}$  с  $n=9-13$ , применяли без дополнительной очистки.

Дисперсионная среда — вода-бидистиллят. Вторую перегонку воды осуществляли из щелочного раствора перманганата калия. Удельная электропроводность воды  $\kappa_{25}=3,4 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ .

Скорость полимеризации определяли методом дилатометрии. Заполнение дилатометров проводили в вакууме. Их отделяли от установки и помещали в терmostat. Полимеризацию стирола проводили при 50°. Эмульсию создавали вращением магнитной мешалки в широкой части дилатометра. Гранулометрический анализ исходной

системы оценивали на автоматическом анализаторе частиц модели ТА фирмы «Культроникс». Характеристическую вязкость растворов полимеров  $[\eta]$  определяли методом вискосимметрии. Средневязкостные массы  $M_v$  рассчитывали по формуле  $[\eta] = 1,34 \cdot 10^{-4} M_v^{0,71}$  для растворов полистирола в толуоле при 25°. ММР полистирола определяли методом ГПХ на приборе фирмы «Кнауэр».

Обычно исходную эмульсионную систему готовят путем одновременного смешения всех ее компонентов с последующим быстрым разогревом до температуры реакции. В настоящей работе использован иной способ приготовления системы, позволяющий получать полимер с более узким ММР и латекс с более узким распределением частиц по размеру.

Эмульсионную систему готовили в несколько этапов. На первом проводили смешение мономера, эмульгатора и воды, взятых в соотношении 1 : 1 : 1 по массе (система 1). При этом образовывалась прозрачная вязкая система, состоящая из сольватированных в мономере углеводородных хвостов и гидратированных полярных головок эмульгатора.

Полимеризация в такой системе, инициированная персульфатом калия с концентрацией 10,7 вес. % в расчете на мономер, протекает с низкой скоростью, сравнимой со скоростью полимеризации в массе при таких же скоростях инициирования. Средневязкостная молекулярная масса полимера имеет значение  $M_v = 1,2 \cdot 10^5$ . ММР этого полимера, показанная на рис. 1, а, соответствует обычно наблюдаемому для полимеров, полученных при полимеризации в массе.

На втором этапе проводили разбавление системы 1 водой до соотношения фаз мономер — вода = 1 : 50 (система 2), для достижения концентрации эмульгатора в водной фазе 1,75 вес. % (в расчете на водную fazу), соответствующей обычно применяемой в эмульсионной полимеризации. При добавлении к системе 1 воды происходит частичный переход эмульгатора в воду из концентрированного раствора в мономере, сопровождающийся эффективным дроблением системы 1 с образованием частиц со средним диаметром  $D = 80$  нм, согласно данным светорассеяния.

Гранулометрический анализ системы 2 показал отсутствие крупных капель мономера с размерами более 1 мкм.

Полимеризацию в системе 2 проводили при той же концентрации персульфата калия, что и в системе 1. Полимеризация протекала с постоянной скоростью, равной 2,2 %/мин (что соответствует абсолютному значению скорости 0,39 г/л системы в мин) до конверсии  $P = 60\text{--}70\%$ , а затем скорость резко уменьшалась; предельная конверсия составляла 75 %. Средние размеры латексных частиц методом электронной микроскопии определить не удалось.  $M_v = 4 \cdot 10^5$ ; ММР полимера представлено на рис. 1, б.

Исходя из зависимости скорости полимеризации от числа частиц  $N$ , число ПМЧ в системе 2 можно вычислить по уравнению

$$\frac{dP}{dt} = \frac{k_p \Phi_m N \bar{n}}{M_0 N_A},$$

где  $N_A$  — число Авогадро,  $k_p$  — константа скорости роста цепи,  $M_0$  — начальная концентрация мономера в системе ( $\text{см}^3/\text{см}^3$  системы),  $\Phi_m$  и  $\bar{n}$  — объемная доля мономера и среднее число радикалов в частице. Подставляя в уравнение 1 значения  $\Phi_m = 0,5$ ,  $k_p = 2 \cdot 10^6 \text{ см}^3/\text{моль}\cdot\text{с}$ ,  $\bar{n} = 0,5$  (что соответствует приближению быстрого обрыва), получим  $N = 8,6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ .

При добавлении мономера к системе 2 до соотношения фаз мономер : вода = 1 : 2 (система 3) происходит насыщение ранее образовавшихся частиц мономером (частичная солюбилизация мономера в мицеллах) и его эффективное дробление. Средний размер капель мономера, как показал гранулометрический анализ эмульсии, составляет примерно 8 мкм. Экспериментальные данные по кинетике эмульсионной полимеризации в такой системе представлены на рис. 2. Полимеризация протекает с постоянной скоростью до высоких конверсий мономера ( $P = 60\%$ ). Исходя из значения скорости полимеризации в системе 3 — 0,65 %/мин, (1,96 г/л системы в мин) по формуле (1) было рассчитано число ПМЧ. Как следует из полученной величины  $N = 4,3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , концентрация ПМЧ в системе 3 пре-

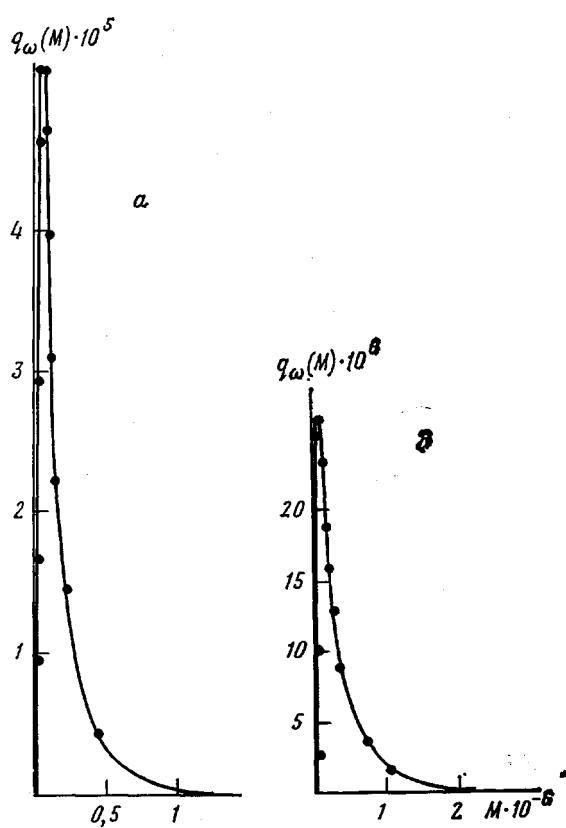


Рис. 1

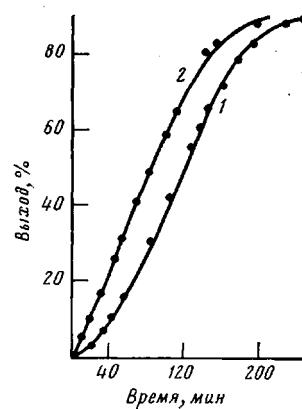


Рис. 2

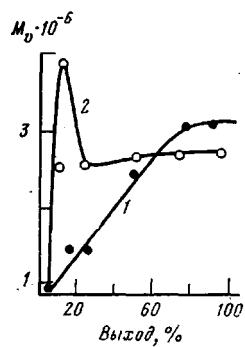


Рис. 3

Рис. 1. ММР полистирола, полученного при полимеризации мономера в системе 1 (а) и в системе 2 (б). Конверсия мономера 10 (а) и 65% (б)

Рис. 2. Зависимость выхода полистирола от времени: 1 – система 3, 2 – система, приготовленная обычным способом

Рис. 3. Зависимость средневязкостных молекулярных масс полистирола от конверсии мономера. 1 – система 3, 2 – система, приготовленная обычным способом

вышает концентрацию ПМЧ в системе 2, что свидетельствует о дополнительном образовании частиц.

Средневязкостные молекулярные массы полимера в системе 3 увеличиваются с конверсией от  $8 \cdot 10^5$  (при  $P=5\%$ ) до  $3 \cdot 10^6$  (при  $P=60\%$ ), а затем практически не меняются (рис. 3). ММР, полученное при разных конверсиях, приведено на рис. 4, из которого следует, что с увеличением конверсии ММР становится более широким.

Соответствующие характеристики эмульсионной полимеризации, проведенной в системе, имеющей те же концентрации компонентов, что и система 3, но приготовленной обычным способом, приведены на рисунках 2, 3, 5 и 6. Как следует из рис. 2, влияние способа приготовления системы на скорость полимеризации незначительно. Распределение латексных частиц по размерам для конечного латекса, полученного как при полимеризации в системе 3, так и в системе, приготовленной обычным способом, является бимодальным, причем первая характеризуется более узким распределением частиц по размеру. Наблюдаемое распределение латексных частиц по размерам, видимо, обусловлено одновременным образованием полимерно-мономерных частиц из мицелл и капель микроэмульсии. В работе [5] показано, что распределение ПМЧ по размерам в системе, содержащей в начальный момент времени мицеллы диаметром  $d_0$  и микрокапли диаметром  $D_0$ , может оказаться как широким унимодальным, так и бимодальным (если выполняется условие  $D_0/d_0 > (\mu_0 \theta/v_0 \rho)^{1/4}$ , где  $\mu_0$  – началь-

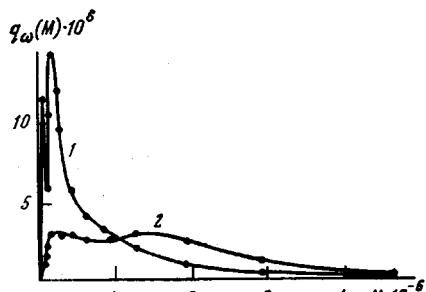


Рис. 4

Рис. 4. ММР полистирола, полученного полимеризацией мономера в системе 3. Конверсия мономера 1 (1) и 90% (2)

Рис. 5. Распределение полистирольных латексных частиц по размерам. 1 – полимеризация в системе 3; 2 – обычный способ проведения процесса. Конверсия мономера 90%

Рис. 6. ММР полистирола, полученного при обычном способе проведения процесса. Конверсия мономера 1 (1) и 90% (2)

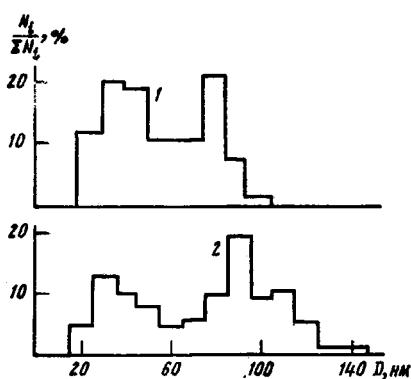


Рис. 5

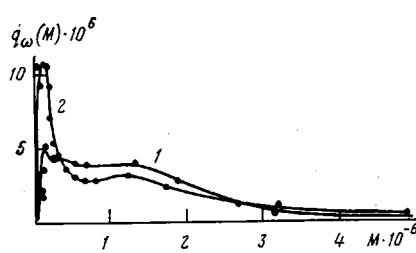


Рис. 6

ная концентрация мицелл в системе,  $\theta$  – скорость роста объема ПМЧ,  $v_0 = \pi d_0^3 / 6$  – объем мицеллы,  $\rho$  – скорость инициирования).

ММР полимера, полученного при полимеризации в системе 3 и в системе, приготовленной обычным способом, также имеют бимодальный характер, причем низкомолекулярный пик для системы 3 выражен гораздо слабее. Такой характер ММР качественно объясняется распределением частиц по размерам. Длина образующейся макромолекулы пропорциональна времени жизни радикала в ПМЧ  $t_{\text{ж}}$ , которое для частиц размером до 100–200 нм определяется только временем попадания радикала в частицу  $t_{\text{n}}$  и средним временем передачи цепи на мономер

$$t_m = \frac{1}{k_p[M]C_n}, \quad \frac{1}{t_{\text{ж}}} = \frac{1}{t_n} + \frac{1}{t_m},$$

где  $C_n$  – константа передачи цепи на мономер, причем, как правило,  $t_m \gg t_n$ . В крупные ПМЧ радикалы попадают чаще, в результате чего в них образуются более короткие полимерные цепи.

При полимеризации в системе 3 доля крупных частиц, как это следует из рис. 5, меньше, чем в системе, приготовленной обычным способом, соответственно ниже и доля коротких полимерных цепей (рис. 6).

Таким образом, полученные результаты показывают, что способ приготовления исходной эмульсионной системы, не оказывая существенного влияния на скорость полимеризации, значительно изменяет распределение латексных частиц по размерам и ММР образующегося полимера.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Елисеева В. И., Иванчев С. С., Кучанов С. И., Лебедев А. В. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. М.: Химия, 1976. 240 с.
- Грицкова И. А., Седакова Л. И., Мурадян Д. С., Праведников А. Н. Докл. АН ССР, 1978, т. 238, № 3, с. 607.

3. Мицеллообразование, солюбилизация, микроэмulsionи / Под ред. Миттела К. М.: Мир, 1980.
4. Gan L. M., Chew Ch. H., Friberg S. E. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1983, v. 21, № 2, p. 512.
5. Литвиненко Г. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук, М.: МИТХТ, 1983.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

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

Поступила в редакцию  
28.X.1983

## FEATURES OF EMULSION POLYMERIZATION OF STYRENE AT VARIOUS PREPARATION OF INITIAL EMULSION

Zhachenkov S. V., Litvinenko G. I., Kaminskii V. A.,  
Il'menev P. Ye., Pavlov A. V., Gur'yanova V. V.,  
Gritskova I. A., Pravednikov A. N.

### Summary

The kinetics of emulsion polymerization, formation of polymer-monomer particles and MMD of polystyrene in emulsion systems prepared by various methods have been studied. The factors affecting the character of size distribution of latex particles and MMD are analysed.