

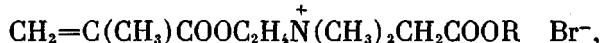
УДК 541.(64+183):542.952

**ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ
СОПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ ЭМУЛЬГАТОРОВ — ПРОИЗВОДНЫХ
ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА**

**Орлов Ю. Н., Егоров В. В., Симакова Г. А., Грицкова И. А.,
Зубов В. П.**

Исследован процесс эмульсионной полимеризации стирола в присутствии катионактивных мономеров-эмульгаторов — бромидов N-алкил, N,N-диметил, N-метакрилоилоксигидроаммония. Показано, что исследуемые эмульгаторы сополимеризуются с основным мономером. Это позволяет получать стабильные латексы, водная фаза которых не содержит эмульгатора. Найдено, что в исследуемой системе размер алифатической цепи в молекуле мономера-эмульгатора определяет устойчивость и дисперсность исходной эмульсии, кинетику полимеризации и изменение поверхностного натяжения латекса с глубиной полимеризации, не влияя на механизм сополимеризации стирола с мономером-эмульгатором.

Ранее в работе [1] было показано, что при эмульсионной полимеризации стирола в присутствии катион-активных мономеров-эмульгаторов на основе солей винилпиридиния образующиеся латексы характеризуются высокой стабильностью и отсутствием свободного эмульгатора в водной фазе. Это связано с наличием в молекуле эмульгатора кратных связей, активных в процессе сополимеризации со стиролом, что обеспечивает их полный расход задолго до окончания процесса. Настоящая работа является продолжением подобных исследований и ставит своей целью изучение влияния длины углеводородного радикала в молекуле поверхностно-активного мономера (ПАМ) на эмульсионную полимеризацию стирола. ПАМ, исследуемые в работе, представляют собой производные диметиламиноэтилметакрилата общей формулы



где R=C₈H₁₇(АЭМ-8), C₁₂H₂₅(АЭМ-12), C₁₈H₃₉(АЭМ-16).

Определение поверхностного и межфазного натяжений водных растворов ПАМ проводили методами «отрыва кольца» и «наибольшего давления» при 20°. Гранулометрический анализ исходных стирольных эмульсий осуществляли на автоматическом анализаторе частиц модели ТА фирмы «Культроникс». Устойчивость эмульсий определяли по времени их полного разрушения в поле центробежных сил, n=3000 об/мин. Кинетику эмульсионной полимеризации исследовали дилатометрически при 50°. Соотношение фаз стирол : водный раствор эмульгатора равно 1:2. Инициирование полимеризации осуществляли маслом- и водорастворимым инициаторами — ДАК и персульфатом калия соответственно. Состав сополимеров определяли методом ИК-спектроскопии. Размер частиц и коэффициент полидисперсности латекса определяли методом электронной микроскопии (электронный микроскоп марки JEM-7).

Предварительно изучили растворимость исследуемых эмульгаторов в воде. Оказалось, что наибольшей растворимостью (более 1,7 моль/л) обладает АЭМ-8. С увеличением длины углеводородного радикала растворимость ПАМ в воде уменьшается и для АЭМ-16 она равна 1,2·10⁻³ моль/л при 20°. Коллоидно-химические характеристики исследуемых эмульгаторов на границе их водных растворов с воздухом приведены в табл. 1. Видно, что с увеличением длины углеводородного радикала в молекуле ПАМ по-

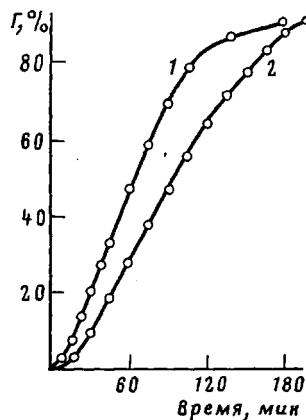


Рис. 1. Зависимости конверсии стирола от времени эмульсионной полимеризации в присутствии АЭМ-12 (0,03 моль/л): 1 — $[ДАК] = 1$; 2 — $[K_2S_2O_8] = 0,15$ вес.-% к стиролу

верхностная активность эмульгатора закономерно возрастает, а критическая концентрация мицеллообразования уменьшается, при этом предельная адсорбция эмульгатора практически сохраняется постоянной.

Коллоидно-химические характеристики эмульгаторов на границе их водных растворов со стиролом приведены в табл. 2. Видно, что поверхностная активность ПАМ увеличивается с ростом длины углеводородного радикала, при этом уменьшается предельная адсорбция и соответственно увеличивается площадь, занимаемая молекулой эмульгатора в предельно насыщенном адсорбционном слое.

Таблица 1

Коллоидно-химические характеристики мономеров-эмульгаторов на границе их водных растворов с воздухом

ПАВ	Критическая концентрация мицеллообразования, моль/л	Поверхностная активность, мДж·м/кмоль	Предельная адсорбция, кмоль/м ²
АЭМ-8	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^4$	$4,2 \cdot 10^{-9}$
АЭМ-12	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$7,9 \cdot 10^5$	$4,1 \cdot 10^{-9}$
АЭМ-16	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$6,9 \cdot 10^7$	$4,0 \cdot 10^{-9}$

Таблица 2

Коллоидно-химические характеристики мономеров-эмульгаторов на границе их водных растворов со стиролом

ПАМ	Поверхностная активность, мДж·м/кмоль	Предельная адсорбция, кмоль/м ²	Площадь, занимаемая молекулой ПАВ в плотном адсорбционном слое, Å ²
АЭМ-8	$6,4 \cdot 10^3$	$2,9 \cdot 10^{-9}$	57
АЭМ-12	$1,0 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^{-9}$	92
АЭМ-16	$4,8 \cdot 10^9$	$0,9 \cdot 10^{-9}$	185

Таблица 3

Характеристики эмульсий стирола в водных растворах АЭМ-12 различной концентрации
(Соотношение фаз стирол : водный раствор ПАМ = 1 : 2)

Концентрация ПАМ, моль/л	Время разрушения в центробежном поле, мин	Средненичисленный диаметр макрокапель, мкм	Коэффициент полидисперсности
0,01	34	7,8	2,02
0,03	154	6,8	1,50
0,05	268	5,4	1,34

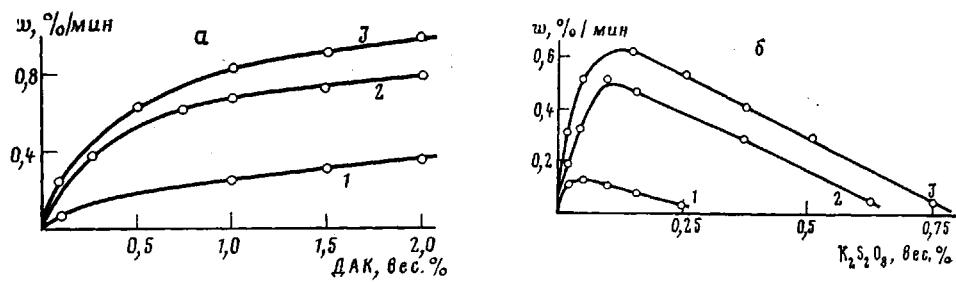


Рис. 2. Зависимости скорости эмульсионной полимеризации стирола в присутствии АЭМ-12 от концентрации ДАК (а) и $K_2S_2O_8$ (б). $[AEM] = 0,01$ (1); 0,03 (2) и 0,05 моль/л (3)

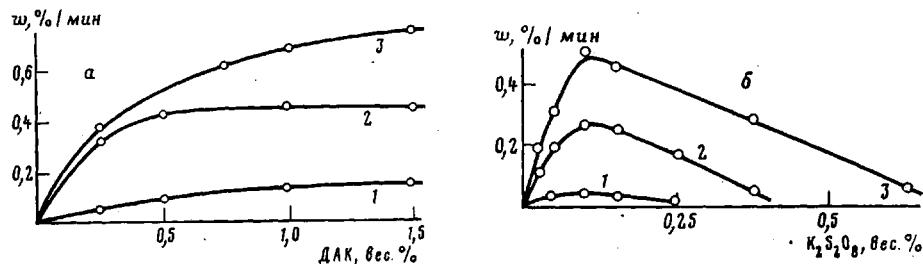


Рис. 3. Зависимости скорости эмульсионной полимеризации стирола от концентрации ДАК (а) и $K_2S_2O_8$ (б). Эмульгаторы АЭМ-8 (1), АЭМ-16 (2), АЭМ-12 (3). Здесь и на рис. 4 концентрация ПАМ в водной фазе в начале полимеризации 0,03 моль/л

Исследование устойчивости исходных эмульсий стирола показало, что наиболее устойчивые эмульсии образуются в присутствии АЭМ-12. Характеристики эмульсий стирола в водных растворах АЭМ-12 приведены в табл. 3. Видно, что с ростом концентрации эмульгатора возрастает устойчивость эмульсий, увеличивается дисперсность макрокапель и уменьшается коэффициент полидисперсности. При прочих равных условиях в присутствии АЭМ-8 и АЭМ-16 образуются неустойчивые эмульсии, их время разрушения в поле центробежных сил менее 1 мин, что, по-видимому, связано с малой поверхностной активностью АЭМ-8 и плохой растворимостью АЭМ-16 в воде. Таким образом, в ряду АЭМ-8 — АЭМ-12 — АЭМ-16 оптимальная длина углеводородного радикала у соединения АЭМ-12.

На рис. 1 приведены зависимости конверсии стирола от времени эмульсионной полимеризации в присутствии АЭМ-12. Видно, что после небольшого индукционного периода полимеризация протекает с постоянной скоростью до высоких конверсий мономера (55—60%).

На рис. 2 представлены зависимости скорости полимеризации стирола от концентрации маслорастворимого (ДАК) и водорастворимого ($K_2S_2O_8$) инициаторов, полученные для различных концентраций АЭМ-12. При инициировании ДАК скорость полимеризации пропорциональна концентрации инициатора в степени 0,67 до концентрации ДАК, равной 0,25 вес. % по отношению к стиролу, и прямо пропорциональна концентрации эмульгатора в интервале 0,01—0,03 моль/л. При более высоких концентрациях инициатора и эмульгатора порядки реакции по инициатору и эмульгатору уменьшаются. При использовании в качестве инициатора персульфата калия на кривых зависимости скорости процесса от концентрации инициатора наблюдается максимум, причем при увеличении концентрации эмульгатора он смещается в сторону больших концентраций $K_2S_2O_8$. Максимальная скорость наблюдается при мольном соотношении инициатора и эмульгатора 1 : 20. Можно предположить, что появление максимума является следствием частичной нейтрализации стабилизирующего положительного заряда на поверхности полимерно-мономерных частиц инициирующим водорастворимым анион-радикалом SO_4^{2-} и анионом $S_2O_8^{2-}$.

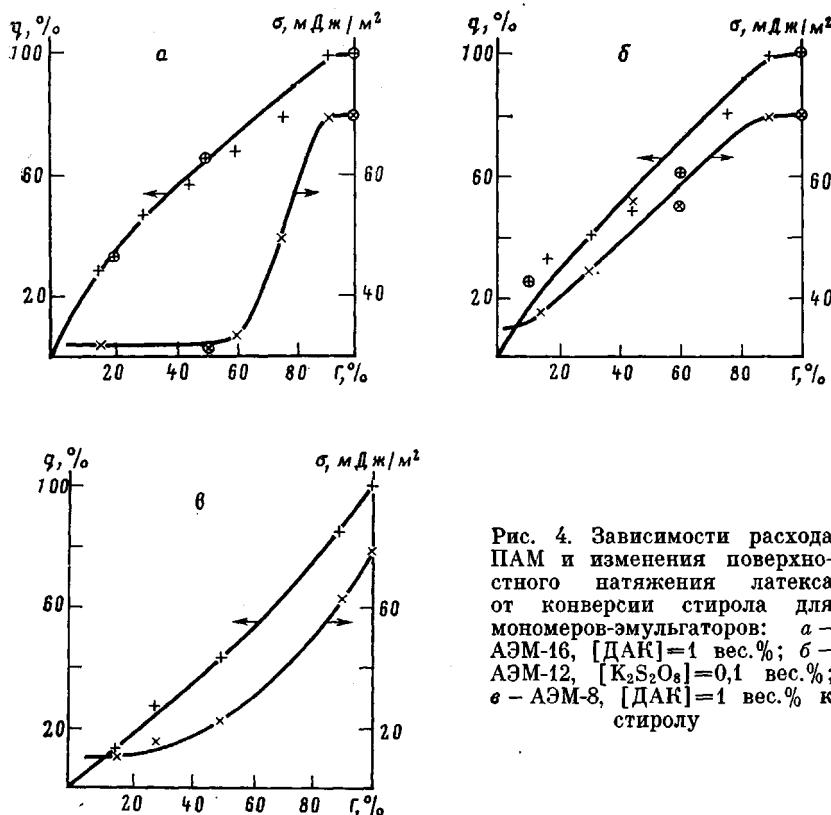


Рис. 4. Зависимости расхода ПАМ и изменения поверхностного натяжения латекса от конверсии стирола для мономеров-эмulsгаторов: а - АЭМ-16, $[ДАК]=1$ вес.%; б - АЭМ-12, $[K_2S_2O_8]=0,1$ вес.%; в - АЭМ-8, $[ДАК]=1$ вес.% к стиролу

На рис. 3 приведены зависимости скорости полимеризации стирола от концентрации масло- и водорастворимого инициаторов, полученные при проведении процесса в присутствии исследуемого ряда эмульгаторов. Видно, что наиболее высокая скорость полимеризации наблюдается при использовании в качестве эмульгатора соединения АЭМ-12, в присутствии которого, как было показано выше, образуется устойчивая эмульсия стирола в воде.

Найдено, что в процессе эмульсионной полимеризации стирола происходит сополимеризация ПАМ с основным мономером. На рис. 4 представлены зависимости расхода мономера-эмультгатора и изменения поверхностного натяжения латекса от конверсии стирола. Видно, что относительные скорости расхода ПАМ и стирола близки вплоть до высоких конверсий независимо, во-первых, от длины углеводородного радикала и, во-вторых, от природы инициатора. Это указывает соответственно на то, что относительная скорость расхода мономера-эмультгатора в реакции сополимеризации со стиролом определяется главным образом активностью двойной связи, постоянной в данном ряду ПАМ. Зоной реакции сополимеризации, как и основного процесса эмульсионной полимеризации, является поверхность полимерно-мономерных частиц, причем механизм сополимеризации не зависит от природы инициатора.

Как видно на рис. 4, поверхностное натяжение латексов для всех трех мономеров-эмультгаторов возрастает по ходу процесса и достигает значения поверхностного натяжения воды. Однако характер изменения поверхностного натяжения латекса с глубиной полимеризации существенно изменяется с изменением длины углеводородного радикала в молекуле ПАМ. Подробное обсуждение наблюдавшихся закономерностей требует дополнительных исследований.

В табл. 4 приведены значения среднего диаметра латексных частиц и коэффициента полидисперсности латексов, полученных в присутствии исследуемых эмульгаторов. Видно, что средний диаметр латексных частиц

Таблица 4

**Значения среднечисленного диаметра латексных частиц и коэффициента полидисперсности латексов
([ПАМ]=0,03 моль/л. [ДАК]=1 вес. %)**

ПАМ	Среднечисленный диаметр латексных частиц, мкм	Коэффициент полидисперсности
АЭМ-8	0,22	1,02
АЭМ-12	0,14	1,02
АЭМ-16	0,15	1,03

уменьшается при переходе от АЭМ-8 к АЭМ-16 и далее к АЭМ-12, а коэффициент полидисперсности латексов близок к единице. Следует отметить, что латексы, получаемые в присутствии исследуемых ПАМ, отличаются высокой стабильностью и не содержат коагулума.

Таким образом, результаты работы позволяют заключить, что в исследуемой системе длина углеводородного радикала в молекуле ПАМ не оказывает решающего влияния на механизм сополимеризации мономера-эмulsатора с основным мономером, но существенно влияет на устойчивость и дисперсность исходной эмульсии, кинетику полимеризации и изменение поверхностного натяжения латекса с глубиной полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малюкова Е. Б., Егоров В. В., Зубов В. П., Грицкова И. А., Праведников А. Н., Кабанов В. А. Докл. АН ССР, 1982, т. 265, № 2, с. 375.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
15.VI.1984

EMULSION POLYMERIZATION OF STYRENE IN THE PRESENCE OF COPOLYMERIZED EMULSIFIERS — DIMETHYLAMINOETHYL METHACRYLATE DERIVATIVES

Orlov Yu. N., Yegorov V. V., Simakova G. A., Gritskova I. A.,
Zubov V. P.

Summary

The emulsion polymerization of styrene in the presence of cation-active monomers-emulsifiers — N-alkyl-, N,N-dimethyl- and methacryloyloxyethylammonium bromides has been studied. Copolymerization of these emulsifiers with styrene is shown permitting to obtain the stable latexes containing none emulsifier in the aqueous phase. In the system under study the size of the aliphatic chain in the molecule of the monomer-emulsifier affects the stability and dispersity of the initial emulsion, kinetics of polymerization and the change of the surface tension of latex with conversion without changing the mechanism of copolymerization with styrene.