

УДК 541.64:547.538.141

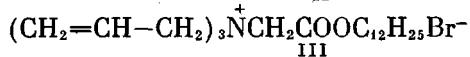
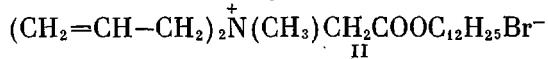
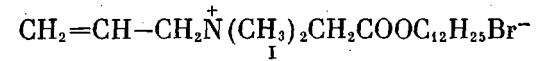
ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ АЛЛИЛАММОНИЙНЫХ ЭМУЛЬГАТОРОВ

Орлов Ю. Н., Егоров В. В., Грицкова И. А.,

Зубов В. П., Кабанов В. А., Праведников А. Н.

Исследован процесс эмульсионной полимеризации стирола, инициированной масло- и водорастворимыми инициаторами в присутствии бромидовmono-, ди- и триаллиламмония. Показано влияние природы и концентрации инициатора и эмульгатора на кинетику процесса эмульсионной полимеризации стирола.

Ранее в работе [1] было показано, что эмульсионная полимеризация стирола в присутствии катионных мономеров-эмульгаторов на основе солей винилпиридиния протекает с высокой скоростью, латексы характеризуются высокой стабильностью и отсутствием свободного эмульгатора в водной фазе. Эти эмульгаторы имеют в своем составе кратные связи, активные в процессе сополимеризации со стиролом, что обеспечивает их полный расход задолго до окончания процесса. Для решения такой актуальной проблемы, как создание носителей лекарственных препаратов, биообъектов и т. п. представляет интерес исследование процесса эмульсионной полимеризации стирола в присутствии нового класса мономеров-эмульгаторов — солей аллиламмония, имеющих в своем составе кратные связи, малоактивные в процессе сополимеризации со стиролом



Исследование данного типа эмульгаторов позволит выяснить влияние введения аллильных групп в молекулу мономера-эмульгатора на кинетические закономерности эмульсионной полимеризации малорастворимых в воде мономеров.

Гранулометрический анализ эмульсий стирола в водных растворах эмульгаторов осуществляли на автоматическом анализаторе частиц модели ТА фирмы «Культроникс». Содержание мелкодисперсной фракции мономерных капель определяли методом светорассеяния и по данным изучения агрегативной устойчивости эмульсий методом их разрушения в поле центробежных сил (3000 об/мин). Кинетику полимеризации исследовали дилатометрическим методом при 50°. Соотношение стирол : водная фаза = 1 : 2. Размеры латексных частиц определяли методом электронной микроскопии, использовали электронный микроскоп марки JEM-7.

Известно, что свойства исходной эмульсии мономера определяющим образом влияют на кинетику эмульсионной полимеризации. Поэтому исследования начали с изучения дисперсности и устойчивости эмульсий стирола в водных растворах эмульгаторов I—III. Полученные результаты сравнивали с данными для известного промышленного эмульгатора — цетилtrimетиламмоний бромида (ЦТАБ), не имеющего в составе молекулы кратных связей.

В табл. 1 приведены найденные из гранулометрических данных значения среднечисленного диаметра макрокапель эмульсий стирола, стабилизованных исследуемыми эмульгаторами. Из таблицы следует, что сред-

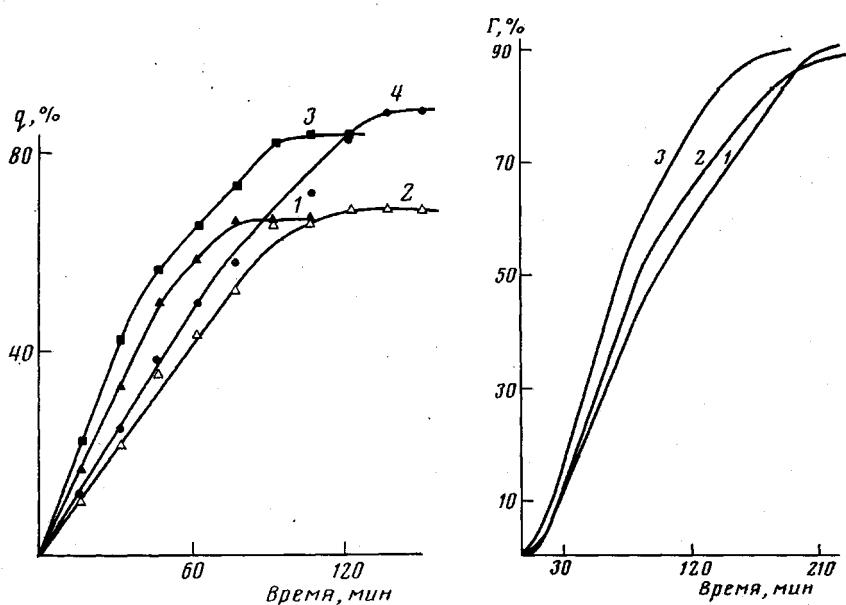


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости относительного количества свободного мономера от времени центрифугирования эмульсий стирола в воде, стабилизованных эмульгаторами III (1), II (2), ЦТАБ (3) и I (4). Концентрация ПАВ в водной фазе 0,05 моль/л; соотношение стирол : водная фаза = 1 : 2

Рис. 2

Рис. 2. Зависимости конверсии стирола от времени полимеризации в присутствии аллиламмонийных эмульгаторов при их концентрации в водной фазе 0,05 моль/л и концентрации ДАК 1 вес.% по отношению к стиролу. Эмульгаторы: 1 – I, 2 – III, 3 – II

ний размер макрокапель мономера уменьшается в ряду ЦТАБ>I>III>>II. Как видно из таблицы, средний размер микрокапель мономера находится в пределах 0,20–0,23 мкм. По данным рис. 1 стабильность исходных эмульсий возрастает в ряду ЦТАБ<III<I<II, причем содержание мелкодисперсной мономерной фракции, состоящей, по-видимому, в основном из микрокапель мономера, наибольшее при использовании в качестве эмульгаторов соединений II и III. Различия в стабильности эмульсий стирола в водных растворах эмульгаторов I–III определяются коллоидно-химическими свойствами этих соединений (поверхностной активностью, размерами площади, занимаемой молекулой эмульгатора на поверхности полимер-мономерных частиц и т. д.). Подробное обсуждение коллоидно-химических свойств исследуемых эмульгаторов является предметом отдельной публикации.

Из данных, приведенных на рис. 2, видно, что после небольшого индукционного периода эмульсионная полимеризация стирола в присутствии эмульгаторов I–III протекает с постоянной скоростью до высоких конверсий (50–60%). Конечный продукт представляет собой устойчивый латекс с незначительным содержанием коагулюма.

Таблица 1

Значения средних диаметров макро- и микрокапель водных эмульсий стирола, стабилизованных эмульгаторами I–III и ЦТАБ
(Соотношение фаз (стирол):(0,05 м. раствор ПАВ) = 1 : 2)

ПАВ	Среднечисленный диаметр макрокапель эмульсий, мкм	Коэффициент полидисперсности	Средний диаметр микрокапель эмульсии, мкм
I	9,4	1,94	0,23
II	7,1	2,47	0,22
III	8,5	2,63	0,20
ЦТАБ	10,4	2,56	0,22

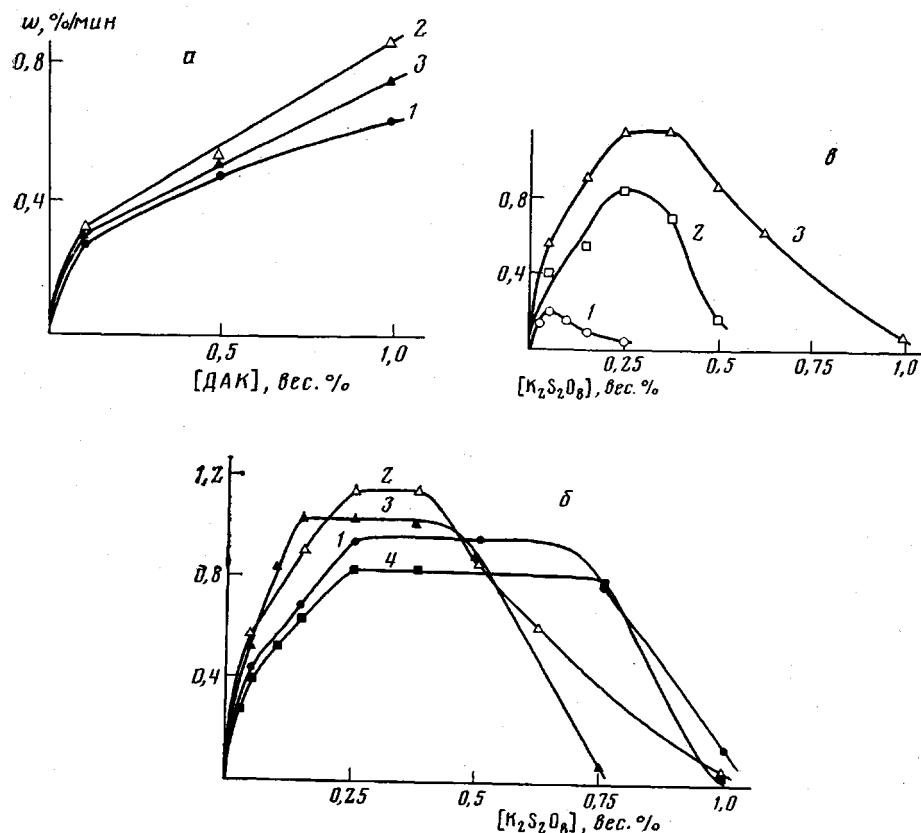


Рис. 3. Зависимости скорости эмульсионной полимеризации стирола от концентрации ДАК (а) и $K_2S_2O_8$ (б, в). Эмульгаторы: а, б – I (1), II (2), III (3) и ЦТАБ (4); в – II. Концентрация эмульгатора в водной фазе, моль/л: а, б – 0,05; в – 0,01 (1), 0,03 (2) и 0,05 (3)

На рис. 3, а приведены зависимости скорости полимеризации стирола от концентрации маслорастворимого (ДАК), а на рис. 3, б – от концентрации водорастворимого ($K_2S_2O_8$) инициаторов, полученные при проведении процесса в присутствии исследуемых эмульгаторов. Видно, что самая высокая скорость полимеризации наблюдается при использовании в качестве эмульгатора соединения II, в присутствии которого образуется наиболее устойчивая и высокодисперсная эмульсия стирола в воде. При инициировании полимеризации ДАК скорость процесса возрастает с концентрацией инициатора, в то время как в случае персульфата калия на кривых зависимости скорости процесса от концентрации инициатора наблюдаются три участка: А – возрастания скорости; Б – независимости ее от концентрации $K_2S_2O_8$; В – уменьшения скорости полимеризации с ростом концентрации инициатора. Появление участка В является не-

Таблица 2

Значения средних диаметров частиц полистирольных латексов, полученных в присутствии эмульгатора II при его концентрации в водной фазе в начале полимеризации 0,05 моль/л

Инициатор	Концентрация инициатора, вес. % по отношению к стиролу	Среднечисленный диаметр латексных частиц, Å	Инициатор	Концентрация инициатора, вес. % по отношению к стиролу	Среднечисленный диаметр латексных частиц, Å
ДАК	0,1	1200	$K_2S_2O_8$	0,05	1040
	0,5	1160		0,25	1040
	1,0	940		0,625	1160

Таблица 3

Значения средних диаметров частиц полистирольных латексов, полученных в присутствии эмульгаторов I–III при использовании инициаторов ДАК и $K_2S_2O_8$

ПЛАВ	Среднечисленный диаметр латексных частиц, Å	
	ДАК, 1 вес.% по отношению к стиролу	$K_2S_2O_8$, 0,25 вес.% по отношению к стиролу
I	990	1020
II	940	1040
III	1020	1450

обычным для эмульсионной полимеризации и требует дополнительного обсуждения.

Этот эффект, по-видимому, вызван снижением стабильности латексных частиц вследствие частичной нейтрализации стабилизирующего положительного заряда их поверхности анионами $S_2O_8^{2-}$ и анион-радикалами SO_4^- . Косвенным подтверждением такого предположения являются данные табл. 2 и 3. Видно, что при инициировании полимеризации персульфатом калия размер латексных частиц несколько увеличивается при высоких концентрациях инициатора, в то время как в случае ДАК средний диаметр частиц уменьшается. Также обращает на себя внимание больший диаметр латексных частиц, полученных при использовании в качестве инициатора $K_2S_2O_8$, по сравнению с размерами частиц, полученных в присутствии ДАК (табл. 3).

Уменьшение концентрации эмульгатора, как видно из рис. 3, в, приводит к уменьшению протяженности участка *B* и сдвигу его в сторону меньших концентраций персульфата калия, что можно объяснить уменьшением суммарного исходного заряда поверхности латексных частиц.

Ранее было показано [1], что сополимеризация винилпиридиниевого эмульгатора со стиролом в процессе эмульсионной полимеризации последнего приводит к уменьшению концентрации эмульгатора в дисперсионной среде практически до нуля задолго до 100%-ной конверсии. Поверхностное натяжение полистирольных латексов (конверсия – 100%), полученных в присутствии эмульгаторов I–III и ЦТАБ (0,05 моль/л) и $K_2S_2O_8$ (0,5 вес.% к стиролу), характеризуется следующими величинами (в мДж/м²): 50,4 (эмульгатор I); 38,6 (эмульгатор II); 44,9 (эмульгатор III) и 51,3 (ЦТАБ). Видно, что увеличение количества аллильных групп в молекуле поверхности-активного мономера мало влияет на поверхностное натяжение конечного латекса, что указывает на значительное количество этого мономера в водной фазе латекса и на поверхности латексных частиц в незаполимеризованном состоянии.

Значения $\bar{M}_n \cdot 10^{-6}$ полимера при различных концентрациях инициатора $K_2S_2O_8$ (указаны в скобках, в вес.% к стиролу): 2,87(0,05), 2,04(0,15), 1,66(0,25), 1,39(0,375). Видно, что молекулярные массы полимера имеют значения порядка 10^6 и закономерно уменьшаются с увеличением концентрации инициатора. Образование в присутствии аллиламмонийных эмульгаторов высокомолекулярного полистирола указывает на отсутствие деградационной передачи цепи на аллильные группы эмульгатора. Существенное подавление деградационной передачи цепи известно для аллильных соединений, в которых аллильная группировка непосредственно связана с аммонийной [2].

Таким образом, полученные в работе данные свидетельствуют о том, что введение в молекулу аммонийного эмульгатора непредельных аллильных групп несколько улучшает диспергирующие и стабилизирующие свойства эмульгатора и не сопровождается ингибированием процесса за счет деградационной передачи цепи на эти группы. Малая активность аллильных двойных связей по сравнению со стиролом позволяет сохра-

нить значительную часть их в локализованном состоянии на поверхности латексных частиц. Продуктом полимеризации является устойчивый, реакционноспособный латекс, который может быть использован для дальнейшей модификации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малюкова Е. Б., Егоров В. В., Зубов В. П., Грицкова И. А., Праведников А. Н., Кабанов В. А. Докл. АН СССР, 1982, т. 265, № 2, с. 375.
2. Мастерова М. Н., Андреева Л. И., Зубов В. П., Полак Л. С., Кабанов В. А. Высоко-молек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 1957.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
21.VI.1984

EMULSION POLYMERIZATION OF STYRENE IN THE PRESENCE OF ALLYLAMMONIUM EMULSIFIERS

Orlov Yu. N., Yegorov V. V., Gritskova I. A., Zubov V. P.,
Kabanov V. A., [Праведников А. Н.]

S u m m a r y

The emulsion polymerization of styrene initiated with oil- and water-soluble initiators in the presence of mono-, di- and triallylalkylammonium bromides has been studied. The influence of the nature and concentration of the initiator and emulsifier on kinetics of the process is shown.