

УДК 541.64:542.952:547.538.141

© 1989 М. С. Царькова, И. А. Грицкова, Т. С. Никитина,

/ А. Н. Праведников /

**ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -ТРИФТОРСТИРОЛА  
В УСЛОВИЯХ ПОЛУЧЕНИЯ ЭМУЛЬГАТОРА  
НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ**

Изучена эмульсионная полимеризация  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -трифторстирола при получении эмульгатора на границе раздела фаз путем реакции нейтрализации карбоновой или сульфокислоты щелочью. В результате такого способа проведения полимеризации эффективно протекает процесс микроэмulsionирования, что ведет к увеличению числа полимерно-монаомерных частиц в системе и, как следствие, к повышению скорости полимеризации и ММ образующихся полимеров. Найдены оптимальные условия проведения реакции нейтрализации на межфазной границе.

Поли- $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -трифторстирол (ПТФС) служит основой фильтрующего материала ФПФС, который находит применение в пищевой, медицинской и микробиологической промышленности. Физико-механические свойства фильтрующих материалов в основном определяются ММ полимеров, используемых для их получения.

Единственным методом синтеза ПТФС является эмульсионная полимеризация, при этом высокомолекулярный полимер удается получить только при высоком содержании эмульгатора в системе.

Известно, что скорость процесса и ММ полимеров, получаемых методом эмульсионной полимеризации, в значительной степени зависят от механизма формирования полимерно-монаомерных частиц (ПМЧ) и способа проведения процесса. До настоящего времени остается дискуссионным вопрос о механизме образования частиц при полимеризации ТФС, что затрудняет поиск путей синтеза ПТФС с заданным комплексом свойств. В связи с этим проведение работ, направленных на снижение содержания эмульгатора в системе и выявление условий, определяющих получение полимеров с высокой ММ при обеспечении достаточной скорости процесса, является актуальной задачей.

$\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -Трифторстирол — технический продукт, полученный циролитическим способом, обрабатывали в вакууме прокаленной окисью кальция, а затем переконденсировали в вакууме. Степень чистоты мономера контролировали хроматографически.

Без дополнительной очистки применяли поверхностно-активные вещества: алкилсульфонат натрия (Е-30)  $\kappa$ -C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>SO<sub>3</sub>Na (импортный продукт); кислоты жирного ряда — лауриновую, пальмитиновую, стеариновую (кавалификации ч.); алкилсульфокислота на основе  $\alpha$ -олефиновой фракции C<sub>10</sub>—C<sub>14</sub> (технический продукт, содержание основного вещества 98,70%); алкилбензолсульфокислоту (технический продукт, M=320, содержание основного вещества 98,46%).

Скорость полимеризации ТФС определяли дилатометрическим методом. Эмульсию создавали вращением магнитной мешалки в широкой части дилатометра. Гранулометрический состав макрокапель исходной эмульсии оценивали на автоматическом анализаторе частиц модели ТА фирмы «Культроникс». Характеристическую вязкость растворов ПТФС определяли методом вискозиметрии. ММ рассчитывали по формуле  $[\eta] = 1,38 \cdot 10^{-4} M^{0.87}$  (метилэтилкетон, 25°). Молекулярно-массовое распределение ПТФС определяли методом ГПХ на приборе фирмы «Waters» (модель 200).

В работах последних лет [1—7] показано, что при полимеризации высокодисперсных эмульсий мономера формирование ПМЧ происходит из макрокапель мономера. Установлено также, что в таких системах при на-

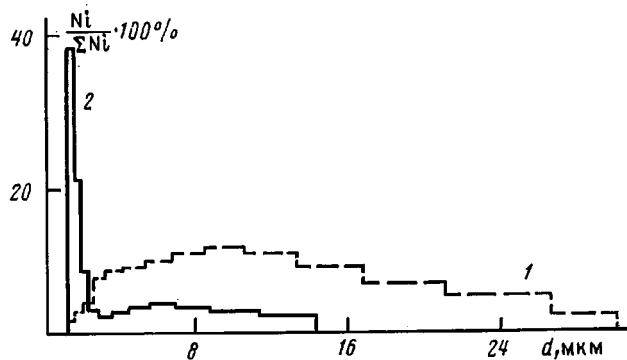


Рис. 1. Гранулометрический состав исходных эмульсий ТФС в присутствии алкилсульфоната натрия (1) и алкилсульфокислоты+NaOH (2)

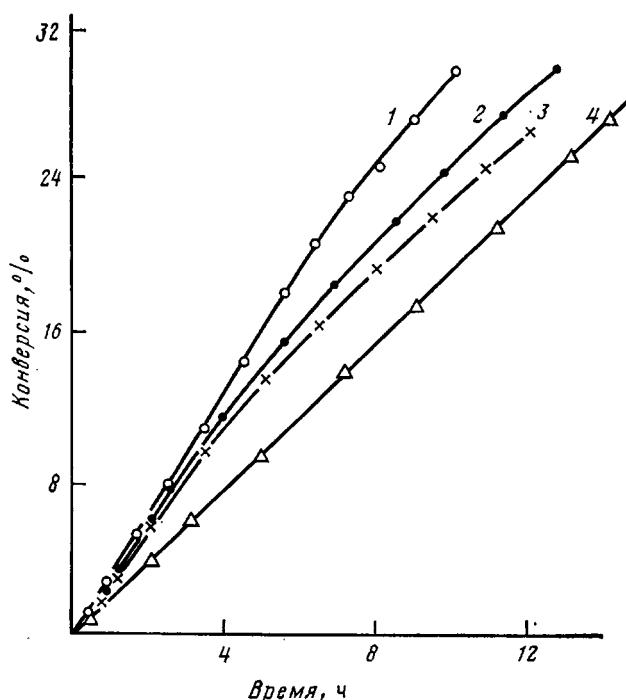


Рис. 2. Кинетика полимеризации ТФС при условии образования эмульгатора на границе раздела фаз нейтрализацией лауриновой (1), пальмитиновой (2), стеариновой кислот (3) едким натром; в присутствии лаурата натрия (контрольный опыт) (4)

личии массопереноса компонентов гетерогенной системы из одной фазы в другую интенсивно протекает микроэмульгирование мономера с образованием капель микроэмulsionий размером до 0,2 мкм. При инициировании полимеризации в эмульсиях такой высокой дисперсности ПМЧ формируются преимущественно из микрокапель мономера.

Одним из способов увеличения дисперсности эмульсии является получение эмульгатора на границе раздела фаз. В этом случае реакцию нейтрализации проводят на межфазной границе, предварительно введя кислоту в мономер, а щелочь — в водную фазу [8, 9].

Было показано, что при полимеризации стирола в таких условиях процесс протекает с высокой стационарной скоростью до глубоких конверсий мономера и повышенной стабильностью реакционной системы с образованием латекса с более узким распределением частиц по размерам и полимера, ММР которого уже, чем у аналогичных латексов и полимеров,

**Некоторые характеристики процесса полимеризации ТФС в условиях синтеза эмульгатора на межфазной границе**

| Опыт, № | Эмульгатор                    | Способ получения эмульгатора            | Скорость, %/ч | $\bar{M}_n \cdot 10^{-6}$ |
|---------|-------------------------------|---|---------------|---------------------------|
| 1       | Лауриновая кислота+NaOH       | В ходе полимеризации                    | 3,4           | 6,3                       |
| 2       | Пальмитиновая кислота+NaOH    | То же                                   | 3,3           | 6,2                       |
| 3       | Стеариновая кислота+NaOH      | »                                       | 3,3           | 5,8                       |
| 4       | Алкилсульфокислота+NaOH       | »                                       | 3,3           | 5,6                       |
| 5       | Алкилбензолсульфокислота+NaOH | »                                       | 3,1           | 4,2                       |
| 6       | Алкилсульфонат натрия         | Готовый                                 | 1,9           | 3,7                       |
| 7       | Лаурат натрия                 | »                                       | 1,9           | 3,6                       |
| 8       | Алкилсульфокислота+NaOH       | Синтезирован в системе до полимеризации | 1,8           | 3,8                       |
| 9       | Лауриновая кислота+NaOH       | То же                                   | 1,8           | 3,7                       |
| 10      | Алкилсульфонат натрия+NaOH    | Готовый                                 | 2,0           | 4,6                       |
| 11      | Лауриновая кислота+KOH        | В ходе полимеризации                    | 3,4           | 9,0                       |

полученных в тех же условиях, но в присутствии заранее синтезированного эмульгатора.

Представлялось интересным использовать этот способ формирования ПМЧ при полимеризации ТФС, который в присутствии ионогенных ПАВ полимеризуется с низкой скоростью.

Полимеризацию ТФС в этих условиях изучали в присутствии ряда карбоновых кислот — лауриновой, пальмитиновой и стеариновой, а также алкилсульфо- и алкилбензолсульфокислот. В качестве щелочной компоненты применяли NaOH и KOH. Полимеризацию инициировали радикальным инициатором. Условия проведения реакции нейтрализации выбирали таким образом, чтобы в результате концентрация эмульгатора в системе соответствовала стандартной.

Анализ исходных эмульсий ТФС, полученных при образовании эмульгатора на границе раздела фаз показал, что в этом случае дисперсность системы резко возрастает по сравнению с дисперсностью эмульсии, полученной в присутствии готового эмульгатора — алкилсульфоната натрия (рис. 1). Следовало ожидать, что высокая дисперсность эмульсии ТФС и массоперенос эмульгатора, полученного на межфазной границе, в воду будут обеспечивать эффективное образование микроэмulsionи, что в свою очередь при инициировании полимеризации приведет к формированию ПМЧ преимущественно из микрокапель ТФС.

Данные по кинетике полимеризации ТФС, проведенной в условиях получения эмульгатора нейтрализацией кислоты на границе раздела фаз, представлены на рис. 2 и в таблице. Там же для сравнения приведены результаты, полученные при проведении процесса в присутствии лаурата и алкилсульфоната натрия, которые представляют собой готовые соли соответствующих кислот (опыты 6, 7).

Как видно, синтез эмульгатора на межфазной границе позволяет в ~1,5 раза повысить начальную скорость полимеризации и ММ полимера, причем природа гидрофобной и гидрофильной части кислотной компоненты, используемой при получении эмульгатора, существенного значения не имеет.

Следует обратить внимание на то, что наблюдаемый эффект имеет место только в случае одновременного синтеза эмульгатора на границе раздела фаз и инициирования полимеризации в образующихся микрокаплях ТФС, когда система максимально удалена от равновесного состояния. При условии образования ПАВ из кислоты и щелочи до полимеризации (систему после смешения компонентов выдерживали в течение 3 ч при комнатной температуре), скорость полимеризации ТФС и ММ полимеров оказались одинаковыми по сравнению с наблюдаемыми при проведении полимеризации обычным способом (опыты 8, 9), т. е. при введении эмульгатора в воду.

Из литературных данных известно [10], что исходная эмульсия ТФС содержит следы HF, образующегося в результате гидролиза мономера,

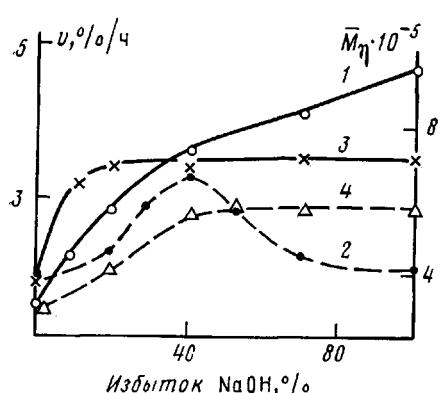


Рис. 3

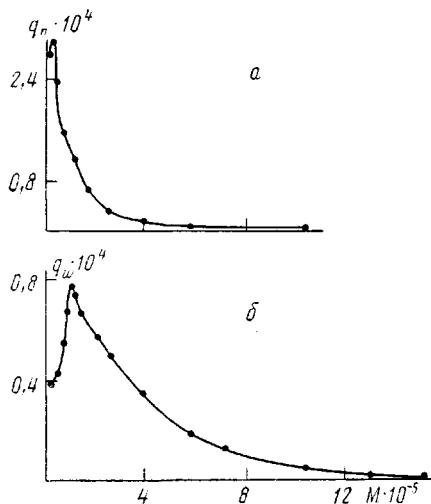


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации ТФС (1, 2) и молекулярной массы ПТФС (3, 4) от избытка NaOH в системе в присутствии лауриновой кислоты (1, 3) и алкилсульфокислоты (2, 4)

Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения ПТФС по ММ при получении эмульгатора на границе раздела фаз. а – среднечисленное распределение, б – средневесовое

который может выступать в качестве передатчика цепи. Поэтому можно думать, что рост ММ полимера происходит из-за присутствия в системе едкого натра, который связывает HF. Действительно, как видно из таблицы (опыт 10), добавление щелочи в систему при обычном способе проведения полимеризации в присутствии алкилсульфоната натрия приводит к увеличению ММ полимера от  $3,7 \cdot 10^5$  до  $4,6 \cdot 10^5$ .

Было исследовано влияние избытка щелочи в системе на кинетику полимеризации ТФС при получении ПАВ на границе раздела фаз нейтрализацией лауриновой и алкилсульфокислоты. Результаты приведены на рис. 3. Видно, что при полимеризации ТФС в условиях образования лаурата натрия с увеличением концентрации щелочи скорость процесса возрастает, ММ полимеров тоже увеличивается, достигая предельного значения при 20%-ном избытке NaOH. При использовании алкилсульфокислоты увеличение содержания щелочи в системе приводит к экстремальному изменению скорости полимеризации. Характер зависимости ММ ПТФС от концентрации NaOH сохраняется таким же, как и при образовании лаурата натрия на границе раздела фаз.

Присутствие избытка щелочи может оказывать двоякое влияние на количество ПМЧ в реакционной системе. С одной стороны, вследствие увеличения дисперсности эмульсии за счет эффективной диффузии реагентов через границу раздела фаз, число ПМЧ растет. С другой – наличие электролита может привести к укрупнению частиц и потере устойчивости, что, вероятно, и объясняет появление максимума на кривой зависимости скорости полимеризации от концентрации щелочи. Возрастание ММ полимеров при избытке щелочи до 20% вызвано, как указывалось выше, связыванием HF, находящегося в системе.

Для систем, полученных при образовании лаурата натрия и алкилсульфоната натрия, оптимальным является мольное соотношение щелочь : кислота = 1,4.

Молекулярно-массовое распределение ПТФС, синтезированного при образовании эмульгатора на границе раздела фаз, приведено на рис. 4. Видно, что исследуемый образец ПТФС обладает достаточно узким ММР (полидисперсность  $M_w/M_n = 2,14$ ), что свидетельствует о существенном вкладе микрокапель мономера в формирование ПМЧ [11].

Таким образом, из совокупности полученных результатов следует, что повысить скорость полимеризации и ММ ПТФС можно, получая эмульгатор на межфазной границе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ugelstad J., El-Aasser M. S., Vanderhoff J. M.* // *J. Polymer Sci. A-1*. 1973. V. 11. № 8. P. 503.
2. *Ugelstad J., Hahsen F. K., Lange S.* // *Makromolek. Chem.* 1974. B. 175. № 3. S. 507.
3. *Грицкова И. А., Седакова Л. И., Мурадян Д. С., Синекаев Б. М., Павлов А. В., Праведников А. Н.* // *Докл. АН СССР*. 1978. Т. 243. № 2. С. 403.
4. *Грицкова И. А.* Дис. на соискание д-ра хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1979. 305 с.
5. *Грицкова И. А., Седакова Л. И., Мурадян Д. С., Праведников А. Н.* // *Докл. АН СССР*. 1978. Т. 238. № 3. С. 607.
6. *Симакова Г. А., Каминский В. А., Грицкова И. А., Праведников А. Н.* // *Докл. АН СССР*. 1984. Т. 276. № 1. С. 151.
7. *Никитина С. А., Грицкова И. А., Спиридонова В. А., Седакова Л. И., Малюкова Е. Б., Павлов А. В.* // *Высокомолек. соед. А*. 1975. Т. 17. № 3. С. 582.
8. *Елисеева В. И.* Полимерные дисперсии. М., 1980. С. 49.
9. *Праведников А. Н., Симакова Г. А., Грицкова И. А., Прокопов Н. Н.* // *Коллоид. журн.* 1985. Т. 47. № 1. С. 189.
10. *Ходжемирова Л. К., Никитина Т. С., Даутян А. Г., Праведников А. Н.* // *Высокомолек. соед. А*. 1973. Т. 15. № 6. С. 1304.
11. *Литвиненко Г. Н.* Дис. на соискание канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1983. 148 с.

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

Поступила в редакцию  
11.07.88

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

**M. S. Tsar'kova, I. A. Gritskova, T. S. Nikitina, [A. N. Pravednikov]**

#### EMULSION POLYMERIZATION OF $\alpha$ , $\beta$ , $\beta$ -TRIFLUOROSTYRENE IN CONDITIONS OF FORMATION OF AN EMULSIFIER IN INTERPHASE

##### S u m m a r y

Emulsion polymerization of  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -trifluorostyrene with formation of an emulsifier in the interphase as a result of neutralization of carboxylic or sulfonic acid with an alkali has been studied. As a result of such approach the microemulsification proceeds effectively leading to increase of the number of polymer-monomer particles and to enhancing of the rate of polymerization and MM of formed polymers. The optimal conditions of neutralization in the interphase have been found.