

УДК 541.64:542.952

© 1991 г. И. А. Грицкова, С. В. Жаченков, Н. И. Прокопов,
П. Е. Ильменев

ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГИДРОФОБНЫХ МОНОМЕРОВ В ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ЭМУЛЬСИЯХ

Рассмотрены основные особенности полимеризации гидрофобных мономеров в высокодисперсных эмульсиях, приготовленных различными способами, при использовании водо- и маслорастворимых инициаторов. Показано, что дисперсный состав эмульсий мономеров определяет как основные параметры полимеризации, так и свойства конечных продуктов — латексов и полимеров.

Результаты многочисленных исследований по эмульсионной полимеризации гидрофобных мономеров позволяют считать, что основными параметрами, определяющими протекание полимеризации и свойства конечных продуктов, являются число и распределение полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) по размерам [1].

До начала 60-х годов полагали, что ПМЧ образуются из мицелл эмульгатора, солюбилизировавших мономер [2]. Исследование дисперсного состава эмульсий виниловых и диеновых мономеров, стабилизованных эмульгаторами различной природы, а также кинетических закономерностей полимеризации позволили сформулировать новые представления о механизме формирования ПМЧ, и выявить факторы, определяющие их стабильность. Было установлено, что в эмульсии мономеров, кроме мицелл эмульгатора и макрокапель мономера, в определенных условиях могут присутствовать микрокапли мономера, имеющие размер (в зависимости от значения межфазного натяжения) от 2 до 200 нм [3, 4].

Образование микрокапель мономера происходит в тех случаях, когда условия благоприятны для квазиспонтанного микроэмульгирования в результате массопереноса компонентов эмульсионной системы через межфазную границу до установления равновесного распределения их между фазами. Интенсивность микроэмульгирования и количество образующейся микроэмulsion зависит от межфазного натяжения и коэффициентов распределения между фазами, от природы эмульгатора, от присутствия второго эмульгатора (ко-ПАВ) и от других факторов.

Проведенные исследования позволили выделить наиболее эффективные способы получения таких эмульсий.

1. Получение эмульсий в условиях образования ПАВ на границе раздела фаз, например в результате химической реакции нейтрализации карбоновых кислот [5, 6].

2. Эмульгирование мономера в условиях введения ПАВ в фазу, в которой оно менее растворимо [4].

3. Разбавление предварительно полученной концентрированной системы, содержащей часть мономера, эмульгатора и воды, мономером и водой [7].

Подробное изучение дисперсного состава высокодисперсных эмульсий стирола, полученных указанными способами, позволило установить их существенное отличие от обычных эмульсий, полученных при эмульгировании мономера водным раствором эмульгатора. Например, методами малоугловой рентгенографии и электронной микроскопии в приложении к системам жидкость — жидкость, было установлено, что эмульсии стиро-

ла, полученные в условиях образования солей жирных кислот на границе раздела, состоят из макрокапель мономера (70% макрокапель имеют диаметр менее 10 мкм), микрокапель мономера (диаметром 400–500 нм) и небольшого количества мицелл эмульгатора (размером 5–11 нм). Эмульсии, полученные при введении соответствующих эмульгаторов в воду (при прочих равных условиях), состоят из макрокапель мономера, диаметр которых превышает 10 мкм, и большого числа мицелл эмульгатора, содержащих солюбилизированный мономер (размером ~10 нм) [8].

Число ПМЧ, их размер и распределение по размерам существенно зависят от вклада каждого из возможных механизмов формирования частиц, который определяется дисперсным составом эмульсии мономера, т. е. объемом микроэмulsionи и числом мицелл эмульгатора. Вкладом микрокапель мономера в формирование ПМЧ можно пренебречь только при полимеризации эмульсии, образованной эмульгированием мономера водными растворами анионоактивных ПАВ, практически не растворимых в мономерной фазе.

Полимеризацию в высокодисперсных эмульсиях гидрофобных мономеров обычно проводят в таких условиях, когда процессы эмульгирования и инициирования протекают одновременно. Важно отметить, что в полимеризующейся системе первоначально происходит образование микрокапель мономера, и лишь затем, при достижении в водной фазе ККМ, мицелл эмульгатора. Изменение числа, размера частиц и их распределения по размерам, очевидно, должно отразиться на таких характеристиках процесса полимеризации, как скорость, длительность стационарного периода, размер латексных частиц, молекулярная масса полимера.

Известно, что скорость эмульсионной полимеризации и конверсия мономеров (при постоянной скорости инициирования) определяются числом ПМЧ и величиной суммарной поверхности капель мономера. Величина этой поверхности определяется степенью дробления капель мономера, которая в свою очередь зависит от условий формирования эмульсии, природы и количества эмульгатора. Наибольшее число ПМЧ в системе образуется при формировании их из микрокапель мономера и мицелл эмульгатора; в этом случае скорость процесса наибольшая.

Высокая степень дробления капель мономера, а следовательно, и большая их суммарная поверхность, обеспечивают возрастание массопереноса мономера в ПМЧ до тех пор, пока концентрация мономера в растущих частицах не достигнет равновесного значения, определяемого способностью полимера к набуханию в мономере. Дальнейшее увеличение поверхности капель уже не приведет к увеличению скорости процесса. Полимеризация будет протекать с постоянной скоростью до тех пор, пока в результате расхода мономера суммарная поверхность капель не станет ниже критического значения. Отсюда следует, что длительность стационарного участка на кривой зависимости конверсия – время определяется величиной суммарной поверхности капель мономера – при понижении ее ниже критической величины происходит уменьшение скорости полимеризации. Другими словами, длительность стационарного участка на кривой зависимости конверсия – время будет тем больше, чем выше дисперсность эмульсии мономера. Иллюстрацией этого предположения могут служить результаты, приведенные на рис. 1 и полученные при исследовании полимеризации в высокодисперсной эмульсии, которую приготавливали в условиях образования эмульгатора на границе раздела фаз (кривые 1, 3). На этом же рисунке для сравнения показаны кривые зависимости конверсия – время для полимеризации в эмульсии, приготовленной при эмульгировании мономера в водном растворе эмульгатора (кривые 2, 4).

Как видно из приведенных данных, скорость полимеризации стирола при образовании эмульгаторов на границе раздела фаз возрастает в 1,4–1,6 раза, а конверсия мономера увеличивается на 15–20%. Такой характер изменения скорости полимеризации и возрастания стационарного участка на кривых конверсия – время связан с увеличением дисперсности макрокапель мономера и с возможностью формирования ПМЧ из микрокапель мономера.

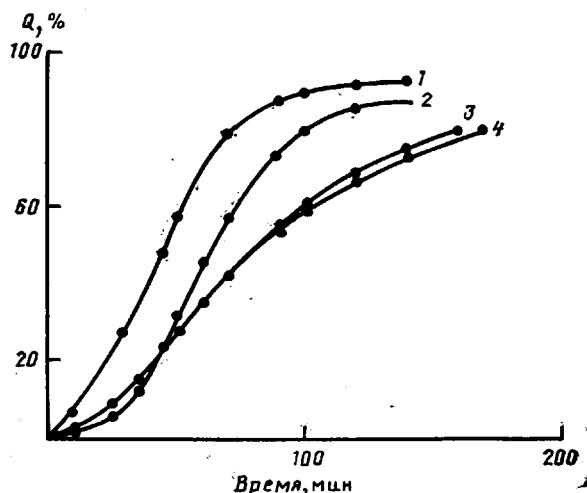


Рис. 1. Зависимость конверсии Q мономера от времени полимеризации при образовании эмульгаторов на границе раздела фаз (1, 2) и при введении эмульгаторов в воду (3, 4). Концентрация эмульгатора – 0,084 моль/л водной фазы, инициатора (ДАК) – $0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/мл стирола, соотношение фаз мономер : вода = 1 : 2. 1, 3 – пальмитат калия, 2, 4 – стеарат калия

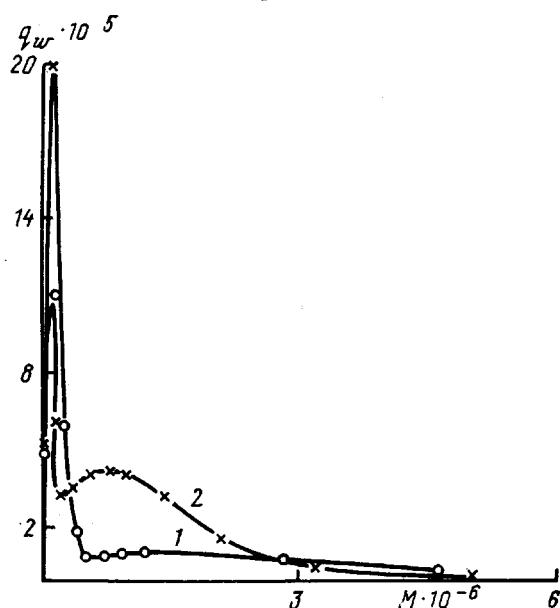


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение полистирола, полученного полимеризацией в эмульсии при введении стеарата калция в воду (1) и при образовании стеарата калия на границе раздела фаз (2). Конверсия стирола 1%

Изменение механизма формирования ПМЧ в высокодисперсных эмульсиях мономера влияет на распределение частиц конечного латекса по размерам, молекулярно-массовые характеристики полимера.

В таблице приведены значения средних размеров частиц, коэффициентов полидисперсности и фракционный состав латексов, полученных в условиях образования ПАВ на границе раздела фаз и при эмульгировании стирола водным раствором соответствующего эмульгатора.

Из этих данных видно, что более широкое распределение частиц по размерам характерно для латексов, полученных при полимеризации высокодисперсных эмульсий. Расширение распределения частиц по размерам связано с образованием ПМЧ из частиц, существенно различающихся по размерам – мицелл ПАВ, солюбилизовавших мономер, и микрокапель мономера.

**Размеры латексных частиц, полученные методом автокорреляционной спектроскопии
(Coulter N4SD)**

Эмульгатор	Способ введения *	Средний диаметр частиц, нм	Коэффициент полидисперсности	Доля частиц, %		
				53,3 нм	94,9 нм	169 нм
Лаурат калия	A	158	1,11	—	4	96
	B	111	1,19	—	80	20
Стеарат калия	A	111	1,08	—	80	20
	B	80,4	1,20	16	83	1

* A — обычный способ эмульгирования, B — приготовление эмульсии из концентрированной системы.

Различие условий образования полимера в ПМЧ разного размера наглядно видно из данных по ММР полимеров, представленных на рис. 2. ММР полимеров, полученных при низких конверсиях мономера ($\sim 1\%$), характеризуется наличием двух типов полимера — низкомолекулярного ($\sim 10^5$) и высокомолекулярного ($\sim 10^6$). Наличие низкомолекулярного пика при использовании маслорастворимого инициатора — ДАК обусловлено протеканием полимеризации в массе мономера (макрокапли). При полимеризации в высокодисперсной эмульсии стирола (рис. 2, кризая 2) вследствие уменьшения количества мономера, находящегося в макрокаплях, наблюдается значительное (в ~ 15 раз) уменьшение высоты низкомолекулярного пика и увеличение высокомолекулярного пика (в ~ 2 раза) по сравнению с ММР полимера, синтезированного в обычных условиях.

Влияние дисперсности эмульсии мономера и механизма формирования ПМЧ на молекулярную массу и ММР полимера было исследовано на примере полимеризации стирола в эмульсии, приготовленной из концентрированной системы мономер — эмульгатор — вода. Подробно описанная в работе [9] методика приготовления такой высокодисперсной эмульсии заключается в поэтапном эмульгировании мономера. Вначале готовится концентрированная эмульсия с определенным соотношением воды, эмульгатора и мономера, которая затем разбавляется вначале водой, потом оставшимся мономером до объемных соотношений, обычно используемых в промышленных рецептурах синтеза эмульсионных полимеров.

Отличительной особенностью этих мономерных эмульсий является то, что они высокодисперсны и практически не содержат мицелл эмульгатора. По данным лазерной автокорреляционной спектроскопии, средний диаметр капель микроэмulsion составляет ~ 40 нм. Исследование ММР полистирола, распределения латексных частиц по размерам при полимеризации в таких эмульсиях показало наличие значительной доли низкомолекулярной фракции в полистироле, выделенном при низкой конверсии стирола, и значительное сужение распределения частиц по размерам по сравнению с полимеризацией, осуществляющейся при эмульгировании стирола водным раствором соответствующего эмульгатора.

Дальнейшие исследования подобного метода формирования мономерных эмульсий, но при использовании помимо ионогенных эмульгаторов добавок со-ПАВ (например, цетилового спирта) выявили заметное увеличение дисперсности эмульсионной системы. Было показано, что размер микрокапель при этом уменьшается до 30 нм. Сравнительный анализ дисперсности капель мономера в исходной эмульсии, приготовленной обычным методом, а также при формировании ее из концентрированной системы мономер — эмульгатор — вода показал существенное различие дисперсного состава эмульсии в зависимости от способа приготовления. Особенно это было заметно в присутствии цетилового спирта, взятого в количестве 0,05–0,15 мас.% в расчете на водную фазу, что не было отмечено в рассмотренном выше случае (рис. 3). В то же время размер частиц конечного латекса, полученного полимеризацией стирольной

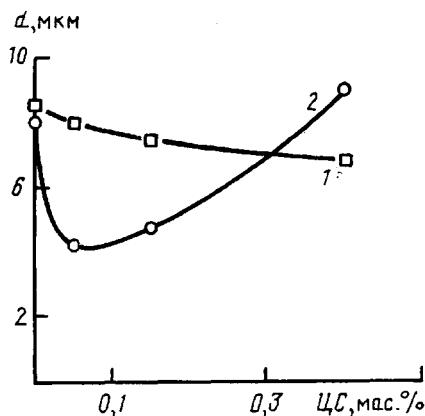


Рис. 3. Среднечисленные диаметры капель стирола в зависимости от количества цетилового спирта (ЦС) при обычном способе эмульгирования (1) и при подготовлении эмульсии из концентрированной системы (2), определенные на гранулометре. Соотношение стирол : водная фаза = 1 : 2 (Coulter TA-II)

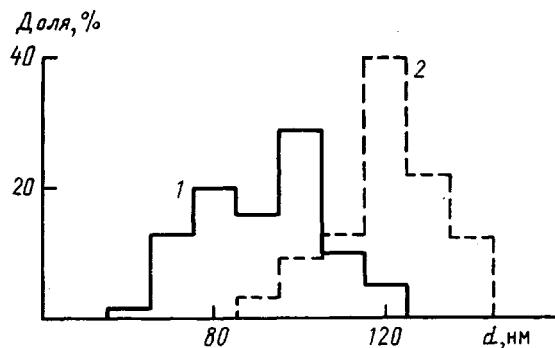


Рис. 4. Распределение по размерам частиц латекса, полученного при обычном способе эмульгирования (1) и при подготовлении эмульсии из концентрированной системы (2). Соотношение стирол : водная фаза = 1 : 2. [ЦС] = 0,15% в расчете на водную фазу, конверсия стирола 90%. Электронная микроскопия. На оси ординат представлена численная доля частиц латекса

эмulsionии, приготовленной из концентрированной системы, больше, чем при обычном эмульгировании (рис. 4). Существенно различается и характер кривых ММР полистирола, полученного этими способами (рис. 5). Необходимо отметить, что доля низкомолекулярной фракции в полимере остается постоянной на протяжении всего процесса полимеризации.

Полученные результаты позволяют предположить, что полимеризация в эмульсии, приготовленной из концентрированной системы в присутствии со-ПАВ (цетилового спирта) приводит к образованию большей доли микрокапель, которые конкурируют с мицеллами эмульгатора в процессе образования ПМЧ, чем в отсутствие спирта. В данном случае процесс протекает преимущественно в ПМЧ одной природы, что обуславливает малое изменение ММР полистирола в течение всего процесса полимеризации, а также формирование однородных по размерам частиц латекса.

Исследование процессов эмульсионной полимеризации стирола, хлоропрена в присутствии регуляторов молекулярной массы (нормальных и третичных додецилмеркаптанов) при формировании эмульсии из концентрированной системы показало, что в данном случае концентрация меркаптанов в зоне реакции полимеризации существенно возрастает. Следствием этого является более эффективное использование регулятора.

Как было отмечено ранее, высокодисперсные эмульсии гидрофобных мономеров могут быть получены при введении ПАВ в фазу, в которой оно менее растворимо. Было обнаружено, что при полимеризации в эмуль-

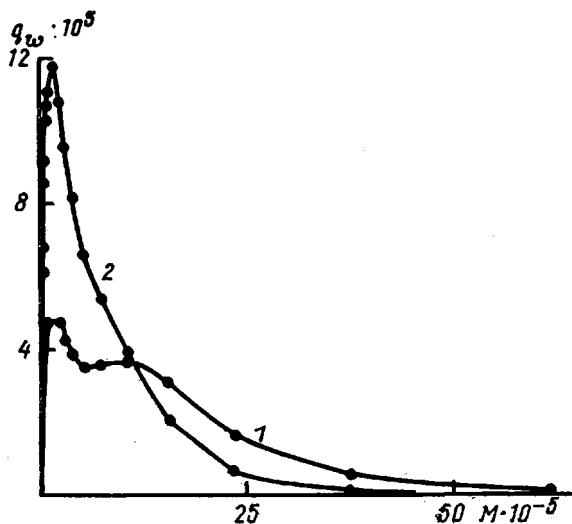


Рис. 5. Молекулярно-массовое распределение полистирола, полученного при приготовлении исходной эмульсии стирола обычным способом (1) и из концентрированной эмульсии (2). Конверсия стирола 90%. [ЦС] = 0,15% в расчете на водную фазу

сиях, приготовленных таким образом, наблюдаются значительные различия ММР полимера и распределения частиц латекса по размеру в сравнении с полимеризацией в эмульсии, приготовленной обычным способом.

Полимеризация стирола в эмульсии, приготовленной при введении ионного эмульгатора Е-30 в стирол, приводит к образованию полимера, содержащего большую долю полимера с $M \sim 5 \cdot 10^5$ по сравнению с полистиролом, полученным при полимеризации в эмульсии, когда эмульгатор вводят в водную фазу (конверсия стирола 10%).

Модель эмульсионной полимеризации, предложенная С. С. Медведевым, позволила впервые рассмотреть различие инициирования масло- и водорастворимыми инициаторами. Основываясь на известных в то время фактах, он предположил, что процесс полимеризации протекает в адсорбционных слоях эмульгатора на межфазной границе. Качественные различия кинетики эмульсионной полимеризации, инициированной водо- и маслорастворимыми инициаторами, были объяснены тем, что радикалы в зону реакции — на межфазную границу — поступают из разных фаз. В последние несколько лет были обнаружены факты, позволившие более подробно рассмотреть механизм инициирования эмульсионной полимеризации инициаторами с различной растворимостью в мономере и в водной фазе. Кинетика гомогенной и эмульсионной полимеризации стирола сильно различается; это различие зависит от применяемого маслорастворимого инициатора. Например, скорость эмульсионной полимеризации стирола превосходит скорость гомогенной полимеризации в ~25 раз при использовании инициатора ДАК, в ~5 раз при использовании перекиси бензоила и в ~1,5 раза при использовании перекиси лаурила (ПЛ). Эти инициаторы имеют примерно одинаковую скорость распада в условиях полимеризации и в соответствии с этим обеспечивают протекание полимеризации стирола в массе с близкими скоростями. Отсюда следует, что различие скорости полимеризации в эмульсии не связано со скоростью распада инициаторов. Кроме того, скорость распада водорастворимого персульфата калия в условиях полимеризации даже меньше, чем маслорастворимых ДАК и перекиси лаурила, однако скорость эмульсионной полимеризации, инициированной персульфатом, намного больше.

Различие скоростей эмульсионной и гомогенной полимеризации стирола, инициированных маслорастворимыми инициаторами, оказалось в прямом соответствии с растворимостью инициаторов в водной фазе. Обладающий наибольшей растворимостью в водной фазе ДАК обеспечивает

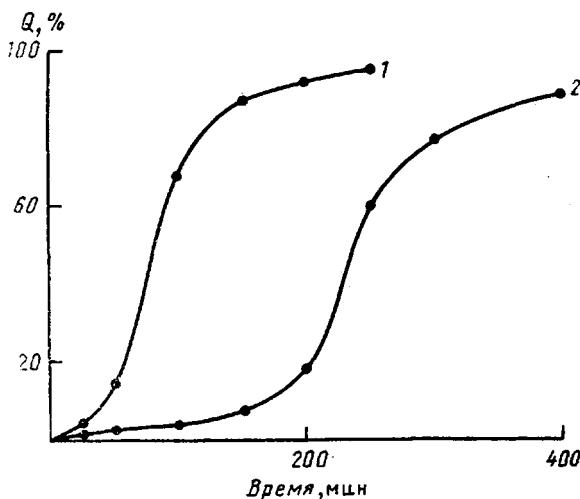


Рис. 6. Зависимость конверсии Q мономера от времени полимеризации при использовании инициатора ДАК (концентрация 0,025 моль/л стирола). 1 – без добавления NaNO_2 , 2 – с добавлением 0,0125 моль/л стирола NaNO_2

более высокую скорость эмульсионной полимеризации стирола. Зависимость реакции инициирования (и образования ПМЧ) от растворимости инициатора (или радикалов, образующихся при его распаде) в водной фазе подтверждает следующий факт: скорость полимеризации, инициированной маслорастворимым инициатором, в присутствии водорастворимой ловушки радикалов (NO_2^-) практически такая же, как при полимеризации в массе (рис. 6). При этом и молекулярная масса образующегося полимера такая же низкая, как при полимеризации в массе. Однако после исчерпания (NO_2^-), участвующего в реакции с радикалами в нестехиометрическом соотношении, скорость резко возрастает и увеличивается молекулярная масса образующегося полимера до значений, характерных для эмульсионной полимеризации. Следовательно, эмульсионную полимеризацию инициируют те радикалы, которые находятся в водной фазе – образующиеся в водной фазе при распаде инициатора или вышедшие из мицелл в воду.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Piirma I. Emulsion Polymerization.* N. Y. 1982. 454 p.
2. *Smith W. V., Ewart R. H.* // *J. Chem. Phys.* 1948. V. 16. № 6. P. 592.
3. Грицкова И. А., Седакова Л. И., Мурадян Д. С., Праведников А. Н. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 238. № 3. С. 607.
4. Симакова Г. А., Каминский В. А., Грицкова И. А., Праведников А. Н. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. № 1. С. 151.
5. Праведников А. Н., Симакова Г. А., Грицкова И. А., Прокопов Н. И. // Коллоид. журн. 1985. Т. 47. № 1. С. 189.
6. Праведников А. Н., Симакова Г. А., Грицкова И. А., Прокопов Н. И. // Коллоид. журн. 1985. Т. 47. № 1. С. 192.
7. Жаченков С. В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1983. 122 с.
8. Прокопов Н. И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1987. 148 с.
9. Жаченков С. В., Литвиненко Г. И., Каминский В. А., Ильменев П. Е., Павлов А. В., Гурьянова В. В., Грицкова И. А., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1249.
10. Ильменев П. Е. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1989. 113 с.

**I. A. Gritskova, S. V. Zhachenkov, N. I. Prokopov,
P. Ye. Il'menev**

**EMULSION POLYMERIZATION OF HYDROPHOBIC MONOMERS
IN HIGH-DISPERSED EMULSIONS**

S u m m a r y

The main features of polymerization of hydrophobic monomers in high-dispersed emulsions prepared by various methods using water- and oil-soluble initiators are described. The dispersed composition of monomers emulsions is shown to affect both the main parameters of polymerization and properties of final products — latexes and polymers.