

УДК 541.64:542.952

© 1991 г. И. А. Грицкова, Г. А. Симакова, Д. С. Мурадян

ДИСПЕРСНЫЙ СОСТАВ ЭМУЛЬСИЙ МОНОМЕРОВ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНО-МОНОМЕРНЫХ ЧАСТИЦ

Изучены условия получения высокодисперсных эмульсий мономеров, содержащих большой объем микрэмульсии. Показано, что формирование полимерно-мономерных частиц в таких системах происходит из микрокапель мономера. Распределение частиц латекса по размерам и ММР полимеров заметно сужается при формировании полимерно-мономерных частиц из микрокапель мономера.

После установления Мак-Беном наличия мицелл в водных растворах мыл и явления солюбилизации в них нерастворимых в воде веществ работами Юрженко [1] и Харкинса [2] независимо друг от друга была выявлена общая картина полимеризации нерастворимых в воде мономеров в водных растворах ионогенных эмульгаторов.

Представления Харкинса и Юрженко об образовании полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) и протекании полимеризации в них сводятся к следующему: исходная система представляет собой диспергированные в водной фазе капли эмульсии мономера, стабилизированные эмульгатором. Большая часть эмульгатора находится в виде мицелл, в которых солюбилизирован мономер, инициатор растворен в воде. Полимеризация протекает в три стадии в объеме ПМЧ. На первой стадии происходит формирование ПМЧ из мицелл эмульгатора, содержащих растворенный мономер, при попадании в них из водной фазы радикалов, образовавшихся при распаде инициатора. Объем ПМЧ непрерывно увеличивается за счет поступления мономера из капель эмульсии путем диффузии через водную фазу. Основная часть эмульгатора, содержащегося в мицеллах, расходуется на покрытие растущей поверхности ПМЧ.

После исчезновения мицелл эмульгатора начинается вторая стадия: новые частицы не образуются, а имеющиеся увеличиваются в размерах за счет поступления в них мономера из капель. Принимается, что мономерные капли участия в образовании ПМЧ не принимают, а являются лишь резервуаром мономера для ПМЧ. Третья стадия начинается после исчерпания капель мономера; полимеризация заканчивается после расходования мономера, содержащегося в ПМЧ.

Эти представления об образовании ПМЧ были положены в основу практически всех существующих теорий эмульсионной полимеризации гидрофобных мономеров; в том числе в теорию, предложенную Медведевым. Отличительная особенность взгляда Медведева на процесс формирования ПМЧ состояла в следующем. Он считал, что на той стадии процесса, на которой присутствуют мицеллы мыл, ПМЧ образуются с большими скоростями, причем эти процессы сопровождаются явлениями их коалесценции, которые ведут к укрупнению частиц. Было высказано предположение о том, что при полимеризации мономера на этой стадии существует обменное взаимодействие между солюбилизованными мицеллами как друг с другом, так и с возникающими ПМЧ; подобное взаимодействие существует и между поверхностными слоями ПМЧ, которое хотя и протекает с другими кинетическими параметрами, но также ведет к укрупнению частиц и сокращению их числа.

В пользу этого предположения свидетельствовали данные по изменению числа частиц, их общей поверхности и диаметра при различных степенях конверсии стирола и метилметакрилата [3]; согласно этим данным, число частиц резко уменьшалось с глубиной полимеризации, общая поверхность частиц сохранялась постоянной и средний диаметр латексных частиц был пропорционален конверсии мономера.

Одной из кинетических особенностей эмульсионной полимеризации является постоянство ее скорости, сохраняющееся до относительно глубоких степеней конверсии (до исчезновения капель мономера). Предполагая, что реакции инициирования протекают в поверхностных слоях эмульгатора на ПМЧ и что существует межфазный обмен между частицами, Медведев и сотр. считали, что адсорбционные слои из молекул эмульгатора являются основным фактором, определяющим кинетику процесса. Роль адсорбционных слоев на поверхности частиц, по их мнению, сводится не только к сообщению устойчивости ПМЧ и увеличению скорости первичного радикалообразования, но и к определению места протекания процесса. Предполагая, что реакции между первичными радикалами и мономером протекают быстро, а диффузия больших молекул — медленно, Медведев и сотр. принимали, что весь процесс полимеризации сосредоточивается вблизи поверхности раздела в узкой зоне мономолекулярных слоев эмульгатора. Ширина этой зоны регулируется условиями диффузии и в течение процесса (до исчезновения капель мономера) сохраняется постоянной. Это позволило им воспользоваться усреднением протекающих процессов по основному параметру — общему количеству эмульгатора в системе и представить эмульсионную полимеризацию с ионогенными эмульгаторами как гомогенный процесс. В основу положена обычная система реакций радикальной полимеризации с отнесением всех соединений, участвующих в процессе, к единице водной фазы.

В результате исследования процессов полимеризации большого числа мономеров (стирола, изопрена, метилметакрилата, винилиденхлорида и хлоропрена) с инициаторами и эмульгаторами различной природы было показано, что в зависимости от условий изменение скорости эмульсионной полимеризации от концентрации мыла характеризуется тремя основными типами кривых: 1) пропорциональная зависимость; 2) скорость пропорциональна концентрации мыла в степени 0,5 и меньшей; 3) скорость сначала пропорциональна концентрации мыла в первой степени, а затем при высоких концентрациях резко становится независимой от концентрации мыла. На основе развитых представлений о топохимических особенностях эмульсионной полимеризации было установлено, что первой прямой характеризуются процессы, протекающие с маслорастворимыми инициаторами, которые поступают в частицу вместе с мономером.

При больших концентрациях эмульгатора (кривые типа 3) скорость становится независимой от концентрации эмульгатора вследствие образования на поверхности латексных частиц полимолекулярных слоев дегергента. В области линейной зависимости скорости от концентрации эмульгатора происходит неполное покрытие поверхности частиц мономолекулярным слоем эмульгатора.

Скорость процессов при генерации первичных радикалов в водной фазе описывается кривой типа 2. Скорость захвата радикалов в пограничной зоне латексных частиц определяется количеством эмульгатора в системе.

Многочисленные отклонения экспериментальных данных для многих систем от предсказаний количественной теории Смита — Эварта [6], созданной на качественных представлениях Харкинса — Юрженко, даже с дополнениями, внесенными в работах Гардона [7], Штокмайера [8], О'Тула и др. [9], вызвали появление новых исследований в области эмульсионной полимеризации. Эти исследования показали, что исходная эмульсионная система является более сложной, чем это было представлено в теории Харкинса — Юрженко, и в результате более чувствительной к методам ее получения и способу введения различных добавок. Оказа-

лось, что при определенных условиях в формировании ПМЧ могут принимать участие не только мицеллы эмульгатора, но и капли мономера с размерами порядка микрона. Это было показано в известных работах Угельстада и других авторов, в которых для приготовления исходной эмульсионной системы применяли либо сильное механическое перемешивание, либо добавки длинноцепочечных жирных спиртов и алканов в сочетании с интенсивным перемешиванием системы, либо использовали высокие концентрации эмульгатора.

Впервые предположение о присутствии в исходной системе микрокапель мономера и возможности образования ПМЧ из них было высказано в работах Медведева и сотр., а затем получило широкое развитие в работах Праведникова и сотр., а также Таубмана и Никитиной в 1964–1966 г.г. на основании данных, полученных при изучении кинетических закономерностей полимеризации стирола и винилацетата в присутствии неионных эмульгаторов различной природы. Сопоставление размеров капель микроэмulsionий, определенных методом реплик со скола замороженных эмульсий с последующим анализом образцов методом электронной микроскопии, с размерами ПМЧ, образующихся при различных конверсиях мономера, позволило предположить, что полимеризация стирола в присутствии неионных эмульгаторов начинается и протекает в каплях микроэмulsionий.

В дальнейшем эти выводы были подтверждены данными электронно-микроскопических исследований, выполненных по специально разработанной методике препарирования латексов, которая позволила провести дисперсный анализ эмульсий и латексов, полученных в обычных условиях проведения эмульсионной полимеризации при различных конверсиях мономера.

При исследовании микроэмulsionирования стирола в статических условиях на плоской границе раздела было установлено, что оно протекает очень медленно. Например, на границе стирол – водный раствор неионного эмульгатора Ц-20 (4 мас.% в расчете на водную фазу) слой микроэмulsionии толщиной в 1 мм формируется в течение 1 сут, в то время как скорость полимеризации стирола в присутствии этого эмульгатора достаточно высока и при той же концентрации эмульгатора составляет около 1%/мин. Поэтому оставалось невыясненным, каким образом в реакционной системе происходит формирование ПМЧ из микрокапель мономера в количестве, достаточном для обеспечения высокой скорости полимеризации [4].

Ответ на поставленные вопросы требовал проведения новых исследований как по выяснению состава исходных эмульсионных систем, так и его влияния на процесс полимеризации.

Предстояло выяснить, какие факторы влияют на процесс микроэмulsionирования, определяющий содержание микрокапель в системе.

Одним из факторов, определяющим количество микрокапель в эмульсии, является величина поверхности раздела мономер – водный раствор ПАВ, которая в свою очередь зависит от размеров мономерных капель, т. е. от степени их дробления.

Микроскопическое исследование, а также гранулометрический анализ дисперсности исходных эмульсий, показали, что в ходе формирования эмульсии происходит эффективное дробление капель мономера, причем скорость и степень их дробления, а следовательно, и суммарная поверхность, существенно зависят от природы эмульгатора, растворимости его в мономере и от того, в какую фазу этот эмульгатор введен.

Анализ многочисленных данных по исследованию дисперсности исходных эмульсий стирола, изопрена и их смесей, а также хлоропрена, стабилизованных индивидуальными ПАВ различной природы и их смесями, показал, что дробление капель мономера тем эффективнее, чем лучше растворим эмульгатор в мономере. При этом ионогенные эмульгаторы различной природы, обычно применяемые для эмульсионной полимеризации мономеров (алкилсульфонаты, алкилсульфаты, соли жирных кислот), значительно менее эффективны, чем неионные, например окси-

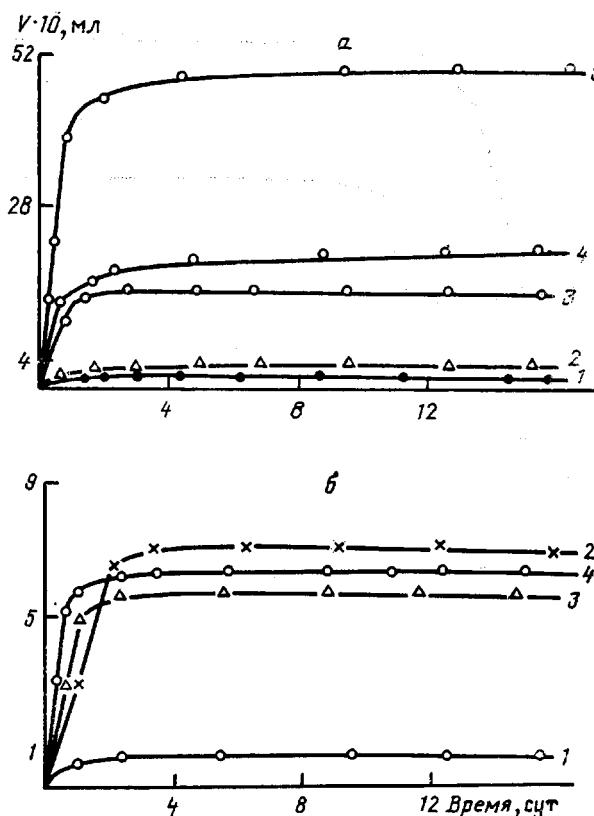


Рис. 1. Микроэмульгирование на границе водный раствор ПАВ – стирол (а) и водный раствор ПАВ – изопрен (б). 1 – Е-30, 2 – калиевое мыло канифоли, 3 – С-55, 4 – С-20, 5 – С-10. [ПАВ] = 4 мас. %

этилированные спирты или алкилфенолы и пропиленгликоли, или такие ионогенные эмульгаторы, как диоктилсульфосукцинат, алкилбензолсульфонаты, канифолиевое мыло, которые достаточно хорошо растворимы в мономере. Соответственно объем микроэмulsionии, образующийся на межфазной поверхности в статических условиях, возрастает с увеличением поверхности макрокапель мономера (рис. 1) [5].

Благоприятные условия для процесса микроэмульгирования можно создать также при получении эмульсии из концентрированных систем, состоящих из эмульгатора, мономера и воды, с последующим разбавлением их водой и мономером. В этом случае вначале получают систему из мономера, эмульгатора и воды, взятых в равных массовых количествах, а затем ее разбавляют водой до соотношения фаз мономер : вода = 1:50; при этом концентрация эмульгатора соответствует обычно применяемой при эмульсионной полимеризации (около 2 мас. % в расчете на водную фазу). При добавлении воды происходит частичный переход эмульгатора из мономера в воду, сопровождающийся эффективным дроблением капель мономера и микроэмульгированием. Дисперсный анализ системы показал отсутствие капель с размерами более 1 мкм. При добавлении мономера до обычно используемого при эмульсионной полимеризации соотношения фаз мономер : водная фаза = 1 : 2 происходит насыщение ранее образовавшихся частиц мономером, частичная солюбилизация мономера в мицеллах эмульгатора и эффективное дробление мономера.

Роль межфазного переноса ПАВ в процессе микроэмульгирования была показана при сравнении систем, в которых ПАВ введено в различные фазы – масляную и водную. Особенно сильное различие в интенсивности микроэмульгирования проявляется в том случае, когда коэффициент распределения ПАВ между фазами значительно отличается от единицы. На примере оксиэтилированного полипропиленгликоля (F=68), ко-

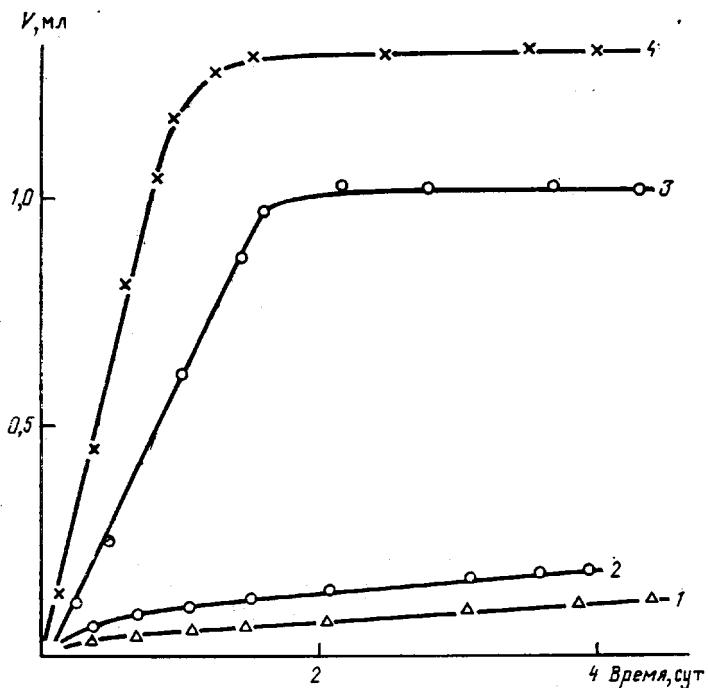


Рис. 2. Кинетика нарастания слоя микроэмulsionи на границе стирол - водный раствор ПАВ (1, 2) и вода - раствор ПАВ в стироле (3, 4). 1, 3 - проксанол-228; 2, 4 - проксанол F-68. [ПАВ]=4 мас.%

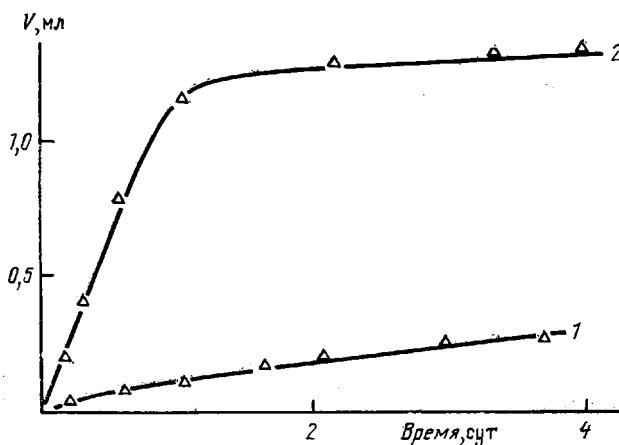


Рис. 3. Микроэмульгирование на границе стирол - водный раствор канифолового мыла (1) и стирольный раствор канифоли - эквимольный водный раствор KOH (2). [ПАВ]=4 мас.%

эффект коэффициент распределения которого между стиролом и водой равен $c_m/c_w = 0,1$, показано, что существенно более высокая степень дробления капель мономера наблюдается при его введении в мономер, при этом объемная доля микроэмulsionии составляет 27%, а при введении в воду 2,3% (рис. 2).

Аналогичные результаты были получены при введении оксиэтилированного спирта, Ц-20, и диоктилсульфосукцината натрия в стирол и в водную фазу (рис. 2).

Эффективное дробление капель мономера и микроэмульгирование наблюдаются также при образовании ПАВ на межфазной границе в результате химической реакции нейтрализации жирных органических кислот, когда органическая кислота и щелочь находятся в разных фазах (рис. 3). Процессы, протекающие при получении эмульгатора на границе раздела фаз, можно представить следующим образом. В масляной фазе происхо-

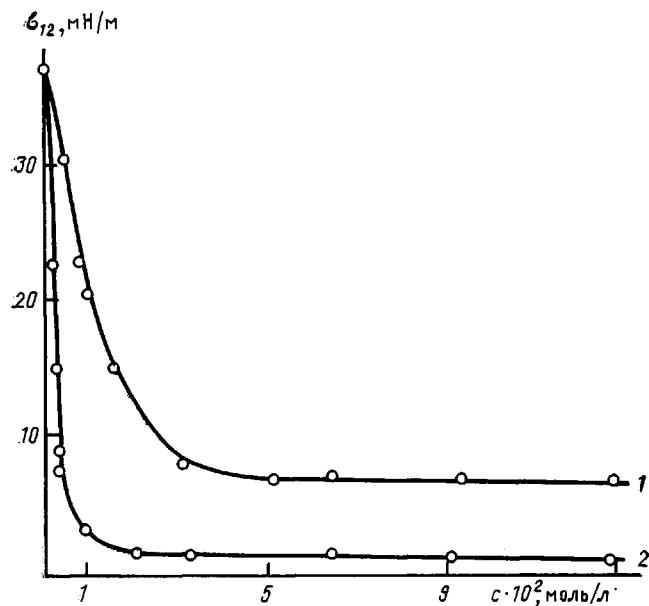


Рис. 4. Изменение межфазного натяжения $\sigma_{1,2}$ на границе водный раствор олеата калия – стирол (1) и водный раствор гидроксида калия – стирольный раствор олеиновой кислоты (2). Время образования капли 120 с

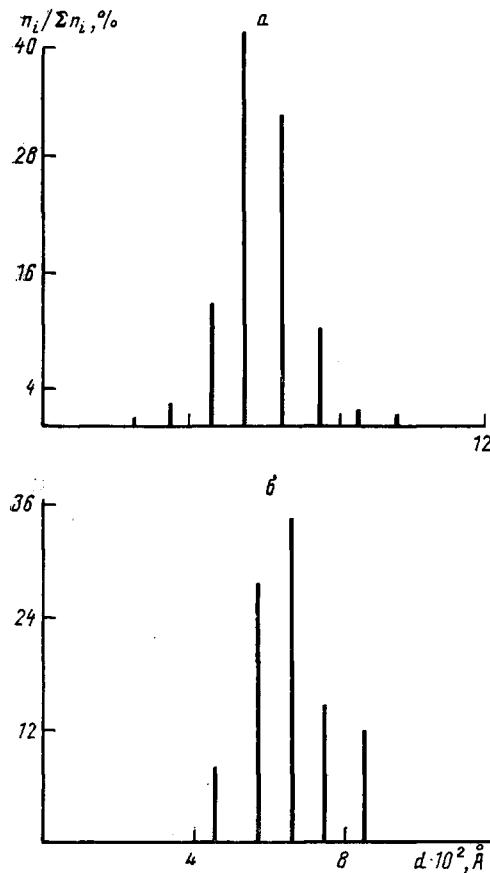


Рис. 5. Распределение латексных частиц по размерам: а – при введении олеата калия в водную фазу; б – при образовании олеата калия на границе раздела фаз

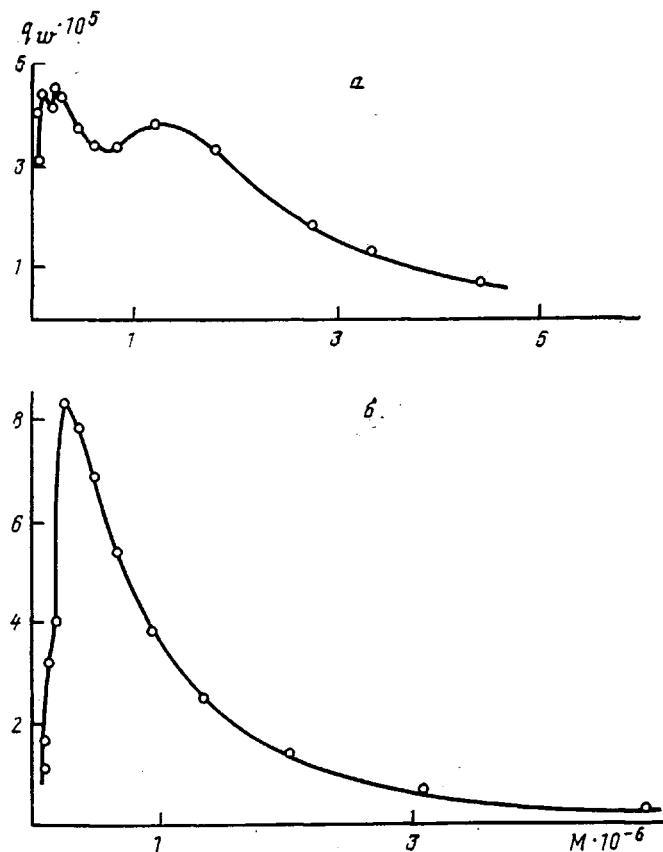


Рис. 6. Молекулярно-массовое распределение полистирола.
Соотношение фаз 1 : 2, [Ц-20] = 8 мас.%, [ДАК] = 0,1 мас.%.
а – эмульгатор Ц-20 введен в воду, б – в мономер

дит диффузия кислоты к межфазной поверхности с последующей адсорбцией на границе раздела. При добавлении щелочи на границе раздела фаз протекает реакция нейтрализации и последующая десорбция молекул мыла в водную фазу. Следует обратить внимание на существенное различие значений межфазного напряжения на границах водный раствор КОН – стирольный раствор олеиновой кислоты (1 мН/м) и водный раствор олеата калия – стирол (7 мН/м) на рис. 4. При введении олеата калия в воду адсорбция эмульгатора определяется работой перемещения громоздкого углеводородного радикала из водной фазы в масляную. При образовании эмульгатора на границе раздела фаз водный раствор щелочи – стирольный раствор олеиновой кислоты формирование адсорбционного слоя облегчается и поверхностная активность увеличивается. Так, для олеата калия, полученного при химической реакции, поверхностная активность равна 13,5 мНм²/моль, а для олеата калия в виде водного раствора эта величина составляет 2,7 мНм²/моль.

Неустойчивость поверхности раздела фаз, обусловленной химической реакцией образования эмульгатора и десорбией его в водную фазу, приводит к увеличению поверхности раздела мономер – вода и интенсивному микроэмульгированию. Дисперсность исходных эмульсий, полученных описанными выше способами, была исследована также методом малоугловой рентгенографии, который подтвердил существенные различия дисперсности исходных систем.

Скорость полимеризации мономера будет в первую очередь определяться стадией формирования гетерогенной эмульсионной системы, т. е. факторами, воздействующими на процесс микроэмульгирования, определяющим соотношение между мицеллами и микрокаплями в исходной системе и процесс превращения их в ПМЧ.

Процесс формирования ПМЧ представляется следующим образом: в результате самопроизвольного микроэмульгирования в системе образуется микроэмulsionия. Скорость микроэмульгирования, а следовательно, и концентрация микрокапель в системе будут определяться величиной поверхности раздела мономер — водная фаза, коэффициентом распределения эмульгатора между фазами, а также их концентрациями и способом приготовления эмульсий.

Образовавшиеся полимерно-мономерные частицы будут расти как за счет переноса мономера из капель и мицелл эмульгатора, так и за счет захвата микрокапель мономера, в которых еще не начался процесс полимеризации [4, 5].

Скорость эмульсионной полимеризации, являющаяся функцией числа ПМЧ в системе, определяется числом мицелл и микрокапель мономера и скоростью инициирования полимеризации на стадии формирования ПМЧ.

Распределение частиц по размерам и ММР полимеров заметно сужаются при формировании ПМЧ преимущественно из микрокапель мономера (рис. 5 и 6).

Таким образом, высказанные Медведевым в 60-х годах представления о возможности существования немицеллярного механизма формирования ПМЧ нашли подтверждение в дальнейших исследованиях механизма формирования частиц при эмульсионной полимеризации и открыли возможность регулирования дисперсности исходных эмульсий мономеров, влияющих на распределение частиц по размерам и ММР полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юрченко А. И., Колечкова М. А. // Докл. АН СССР. 1945. Т. 47. № 5. С. 345.
2. Harkins W. D. // J. Amer. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 6. P. 1428.
3. Медведев С. С. // Кинетика и механизм образования и превращения молекул. М., 1962. С. 5.
4. Грицкова И. А., Праведников А. Н., Седакова Л. И. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 243. № 2. С. 403.
5. Симакова Г. А., Каминский В. А., Грицкова И. А., Праведников А. Н. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. № 1. С. 151.
6. Smith W. V., Evart R. T. // J. Amer. Chem. Soc. 1948. V. 70. № 1. P. 3695.
7. Gardon J. L. // Brit. Polymer J. 1970. V. 2. № 1/2. P. 1.
8. Stockmayer W. H. // J. Polymer Sci. 1957. V. 24. № 2. P. 314.
9. O'Toole J. T. // J. Appl. Polymer Sci. 1965. V. 9. № 4. P. 1291.

Московский институт
теплохимической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
08.01.91

I. A. Gritskova, G. A. Simakova, D. S. Muradyan

DISPERSED COMPOSITION OF MONOMERS EMULSIONS AND ITS EFFECT ON THE MECHANISM OF FORMATION OF POLYMER-MONOMER PARTICLES

S u m m a r y

Conditions of preparation of high-dispersed emulsions containing the large volume of the microemulsion have been studied. Formation of polymer-monomer particles in such systems is shown to proceed from the monomer microdroplets. The size distribution of latex particles and MMD of polymers become more narrow when forming the polymer-monomer particles from the monomer microdroplets.