

© 1991 г. И. С. Лишанский, А. Ю. Меньшикова, Т. Г. Евсеева,
Э. Э. Комаровская, В. Е. Шубин, Н. А. Сахарова

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА БЕЗЭМУЛЬГАТОРНЫХ ЛАТЕКСОВ ПОЛИСТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩЕГО ИНИЦИATORA

Исследовано изменение конверсии мономера, поверхностного натяжения и pH реакционной смеси в ходе безэмульгаторной эмульсионной полимеризации стирола в присутствии 4,4'-азо-бис-(4-цианвалериановой) кислоты в качестве инициатора. Кинетика процесса и распределение частиц получаемого латекса по размерам существенно зависят не только от концентрации инициатора и мономера, но и от исходного pH реакционной смеси. Рассмотрено влияние на ход процесса степени ионизации карбоксильных групп инициатора, а также образующихся в водной фазе поверхностно-активных олигомеров и поверхностных групп, стабилизирующих частицы латекса. Показано, что регулирование условий синтеза позволяет получать монодисперсные латексы заданного размера.

Безэмульгаторная эмульсионная полимеризация стирола, инициированная персульфатами, всесторонне изучается в качестве модельного полимеризационного процесса, а также как метод получения монодисперсных латексов [1–5]. Однако на поверхности таких латексов обнаруживаются наряду с сульфоэфирными также карбокси- и гидроксигруппы [2–4], что осложняет их применение в качестве модельных систем, особенно для коллоидно-химических исследований. В работе [4] предлагалось гидролизовать сульфоэфирные группы кипячением таких латексов с последующим окислением гидроксигрупп в присутствии $\text{Ag}^+/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Этот метод позволяет получать монодисперсные латексы с карбоксилированной поверхностью частиц, но, как отмечают авторы, не обеспечивает полного перевода всех гидроксигрупп в карбоксильные. Кроме того, многостадийная обработка ведет к существенной потере монодисперсного латекса.

По-видимому, более перспективным методом получения монодисперсных латексов, на поверхности которых находятся функциональные группы только одного типа, является использование при синтезе латекса азоинициаторов с ионизирующими функциональными группами [6]. Так, авторам работы [6] удалось получить устойчивые в кислой и слабощелочной среде монодисперсные катионные латексы, стабилизированные заряженными группами амидина. Вместе с тем в научной литературе нет данных о возможностях этого метода при синтезе анионных монодисперсных латексов, которые имели бы более широкий интервал устойчивости, особенно в щелочной среде, и служили бы хорошими моделями для проведения коллоидно-химических исследований. В связи с этим представляет интерес исследование безэмульгаторной эмульсионной полимеризации стирола в присутствии карбоксилсодержащего азоинициатора 4,4'-азо-бис-(4-цианвалериановой кислоты) (ЦВК) [7].

Технический ЦВК очищали двукратной перекристаллизацией из этилового спирта, сушили в вакууме. Для определения его кислотных свойств проводили потенциометрическое титрование щелочью, которое показало, что константа ионизации карбоксигрупп инициатора $\text{pK}_a = -4,4 \pm 0,2$. Кинетику распада ЦВК в водной фазе изучали в работе [8], константа распада при 80° составляет $\lg K = -3,94$. Очистку стирола и процесс полимеризации проводили по стандартным методикам [2, 3] при 353 ± 1 К. Массовое соотношение фаз стирол : вода варьировали в пре-

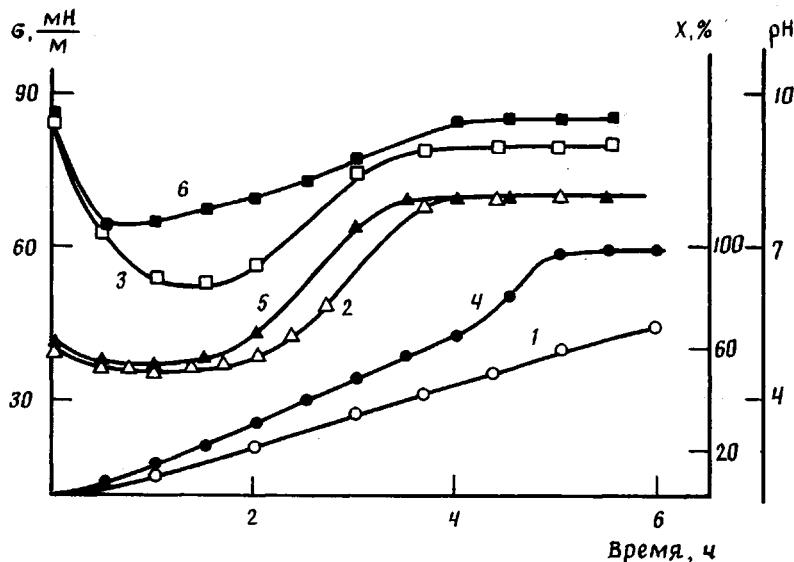


Рис. 1. Кинетические зависимости конверсии стирола (1, 4), поверхностного натяжения σ (2, 5) и pH (3, 6) при концентрации ЦВК 1,5 (1–3) и 2,0 мас.% (4–6) при начальном pH=9,5 и массовом соотношении фаз стирол : вода=1 : 10

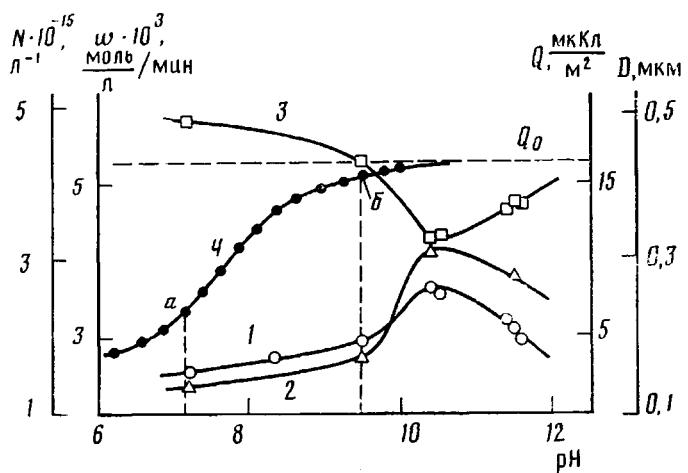


Рис. 2. Зависимости стационарной скорости полимеризации w (1), концентрации частиц латекса N (2), диаметра частиц D (3) и поверхностного заряда Q (4) от pH при концентрации ЦВК 2,0 мас.% и массовом соотношении фаз стирол : вода=1 : 10. $\alpha=0,44$ (а) и 0,90 (б)

делах 1 : (5–10), концентрацию ЦВК – в пределах 1–3 мас.% по отношению к мономеру, а pH дисперсионной среды – в пределах 7,2–11,6. Латексы достаточно устойчивы в процессе синтеза. Содержание коагулюма находилось в пределах 3,7–11,4 мас.% к полимеру. Средневязкостные ММ образцов ПС лежат в интервале $(14–25) \cdot 10^4$, что находится в хорошем соответствии с величинами молекулярных масс ПС, полученного при инициировании безэмульгаторной полимеризации персульфатами [3]. В процессе синтеза хроматографически определяли конверсию мономера, а также поверхностное натяжение σ методом Дю-Нуи [5] и pH при 293 К. На рис. 1 представлены типичные кинетические кривые изменения σ и степени конверсии мономера в ходе синтеза. Изменение конверсии типично для безэмульгаторной полимеризации [2, 3]: индукционный

период, связанный с нуклеацией в водной фазе, сменяется стационарным процессом роста полимерно-мономерных частиц (ПМЧ), причем его скорость закономерно возрастает с увеличением концентрации инициатора. Порядок реакции по инициатору зависит и от pH: 0,64 (pH=9,5) и 0,76 (pH=11,6). На последней стадии реакции в большинстве случаев наблюдается гель-эффект.

Обращает на себя внимание экстремальный и симбатный характер изменения σ и pH в начальный период синтеза. Такая зависимость поверхностного натяжения при инициировании реакции персульфатами известна [1, 5]. Она обусловлена образованием в водной фазе олигомерных радикалов и олигомеров, которые снижают σ и образуют по мере роста цепи первичные ядра. То, что ширина минимума поверхностного натяжения уменьшается с увеличением концентрации ЦВК, может быть связано с повышенной эффективностью адсорбции олигомеров более развитой межфазной поверхностью, соответствующей большим скоростям полимеризации. Вероятно, и pH проходит через минимум именно в результате интенсивного связывания щелочи карбоксильными группами, локализованными на развитой межфазной поверхности первичных ядер, что должно способствовать уменьшению межфазной энергии. Интересно, что падение pH тем заметнее, чем ниже концентрация ЦВК, тогда как при инициировании персульфатом имеет место обратная зависимость, обусловленная окислением воды ион-радикалом [1]. Наблюданное возрастание pH после завершения стадии нуклеации и уменьшения межфазной поверхности также указывает на принципиальное различие механизмов изменения pH при инициировании полимеризации ЦВК и персульфатом.

Для синтезированных латексов с помощью электронного микроскопа В-242В фирмы «Тесла» определены размеры частиц и их относительная дисперсия [9]. Обнаружено, что в определенных условиях латексы получаются монодисперсными. При фиксированном pH исходной реакционной смеси размер частиц возрастает с уменьшением концентрации инициатора и при повышении концентрации стирола (таблица), что характерно и для безэмульгаторных латексов, синтезированных в присутствии персульфатов [1–4]. Вместе с тем установлено, что существенное влияние на размер частиц и его относительную дисперсию оказывает исходное pH. Концентрация частиц латексов \bar{N} , рассчитанная исходя из сухого остатка латексов и среднечисленного диаметра, также оказалась функцией pH. Симбатный характер зависимостей \bar{N} и стационарной скорости полимеризации от pH (рис. 2) позволяет полагать, что основной зоной реакции после установления стационарного состояния являются ПМЧ, причем их концентрация в дальнейшем существенно не меняется.

Кондуктометрическое титрование [2–4] очищенных диализом и ультрафильтрацией латексов показало, что их поверхность монофункциональна; поверхностная концентрация карбоксильных групп приведена в таблице.

Характер влияния pH на ход полимеризационного процесса и свойства латексов определяется зависимостью гидрофильно-липофильного баланса, инициатора и олигомеров, а также степенью ионизации карбоксильных групп на поверхности латексных частиц от pH среды. Потенциометрическое титрование образца латекса (таблица, образец 7) на фоне 10^{-3} моль/л NaCl показало (рис. 2, кривая 4), что уже при pH=9,5 степень ионизации α , рассчитанная как отношение поверхностных зарядов, определенных потенциометрическим и кондуктометрическим титрованием (Q/Q_0) достигает 0,90. По-видимому, в области pH=10,5, где кривые 1–3 на рис. 2 имеют экстремум, карбоксигруппы можно рассматривать как полностью ионизированные, дальнейший рост pH лишь повышает ионную силу и подавляет ионизацию карбоксигрупп, связывая свободный заряд $-COO^-$ в ионные пары $-COO^-Na^+$.

Условия синтеза и характеристики латексов полистирола

Обра- зец, %	Массовое соотно- шение мономер : вода	[ЦВК], мас.%	Исходные		Средние диаметры частиц *, нм	Относи- тельная диспер- сия, %	$\bar{N} \cdot 10^{-15}$, л ⁻¹	[COOH] · 10^{-9} , г-экв/м ²
			pH	σ , мН/м				
1	1 : 10	1,0	11,4	—	407/404	8,9	1,20	—
2	1 : 10	1,5	9,4	37,8	374/368	12,9	2,38	—
3	1 : 10	1,5	11,4	61,5	332/330	9,2	3,45	2,43
4	1 : 10	2,0	7,2	35,9	498/479	21,6	1,35	—
5	1 : 10	2,0	9,5	42,5	449/428	24,3	1,73	2,70
6	1 : 10	2,0	10,5	43,8	331/327	10,6	4,13	2,59
7	1 : 10	2,0	11,5	49,1	365/363	4,7	2,78	2,00
8	1 : 10	3,0	9,6	39,0	397/369	30,0	2,57	5,97
9	1 : 10	3,0	11,4	59,6	334/330	11,6	3,36	—
10	1 : 8	2,0	11,7	—	401/398	8,9	2,86	2,60
11	1 : 5	2,0	11,5	—	451/447	9,5	2,95	—

* Числитель средневесовой, знаменатель — среднечисленный размеры.

Уменьшение степени ионизации должно снижать устойчивость первичных ядер, в результате коагуляции которых на первом этапе реакции формируются более крупные ядра, уменьшается число частиц в системе и, следовательно, сокращается зона протекания стационарного процесса и падает его скорость. Повышение pH вызывает снижение поверхностной активности как самого инициатора (таблица), так, по-видимому, и олигомеров и олигомерных радикалов, что является следствием гидрофилизации карбоксигрупп при их взаимодействии с щелочью. В результате затрудняются процессы нуклеации и адсорбции олигомеров ПМЧ, что приводит к более длительному существованию двух зон протекания реакции (водная фаза и ПМЧ), а также к уширению распределения частиц латексов по размерам, т. е. к росту относительной дисперсии (таблица). Полидисперсность латексов возрастает и с увеличением концентрации инициатора, по крайней мере в случае неполной диссоциации карбоксигрупп на поверхности частиц латекса (pH=9,5), вероятно, вследствие повышения концентрации олигомеров, образуемых в начальный период (таблица).

Таким образом, показано, что метод безэмulsionаторной эмульсионной полимеризации при инициировании ее карбоксилсодержащим инициатором позволяет получать монодисперсные латексы ПС, на поверхности которых находятся только карбоксильные группы. Определен характер зависимостей размера частиц и распределения их по размерам от концентрации мономера, инициатора и исходного pH среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Елисеева В. И., Иванчев С. С., Кучанов С. И., Лебедев А. В. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. М., 1976. С. 111.
- Goodwin J. W., Hearn J., Ho C. C., Ottewill R. H. // Brit. Polymer J. 1973. V. 5. № 2. P. 347.
- Good A. R., Wilkinson M. C., Hearn J. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1977. V. 15. № 9. P. 2193.
- Kamel A. A., El-Aasser M. S., Vanderhoff J. W. // J. Dispers. Sci. Technol. 1981. V. 2. P. 183.
- Яковлев Ю. М., Лебедев А. В., Фермор Н. А. Проблемы синтеза, исследования свойств и переработки латексов. М., 1971. С. 148.
- Goodwin J. W., Ottewill R. H., Pelton R. // Colloid Polymer Sci. 1979. V. 257. № 1. P. 61.
- Лишанский И. С., Меньшикова А. Ю., Евсеева Т. Г., Комаровская Э. Э., Шубин В. Е., Сахарова Н. А., Невер Е. Е. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Радикальная полимеризация». Горький, 1989. С. 195.
- Cavell E. A. S., Meeks A. C. // Makromolek. Chem. 1967. B. 108. S. 304.
- Фокс Н. А., Сутягин А. Г. // Успехи химии. 1965. Т. 34. № 2. С. 276.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20.08.90