

УДК 541(64+183):542.952

ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЧАСТИЦ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА В ЭМУЛЬСИЯХ ВОДА-ЦИКЛОГЕКСАН

© 1993 К. О. Кобякова, В. Ф. Громов, Э. Н. Телешов

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
103064 Москва, ул. Обуха, 10
Поступила в редакцию 23.03.92 г.

Исследован дисперсный состав эмульсий водных растворов акриламида в циклогексане, стабилизованных сорбитанмоностеаратом, и полимерных дисперсий на различных степенях конверсии. Размеры капель исходных мономерных эмульсий варьируются от 50 Å до нескольких микрон, анализ электронных микрофотографий и кривых распределения частиц по размерам исходных эмульсий и полимерных дисперсий дает основание предположить, что полимеризация начинается в каплях водно-мономерной фазы размером не более 1000 Å. В ходе полимеризации происходит дробление крупных мономерных капель, и в целом размер частиц результирующих полимерных дисперсий не превышает 2000 - 3000 Å.

Полимеризация водорастворимых мономеров в дисперсной фазе обратных эмульсий находит широкое применение для получения водорастворимых полимеров высокой молекулярной массы, используемых в качестве флокулянтов и загустителей воды в различных отраслях промышленности [1 - 3]. Промышленная значимость процесса полимеризации в обратных эмульсиях обуславливает необходимость изучения его механизма с целью выяснения оптимальных условий проведения полимеризации и регулирования свойств получаемых продуктов. Изучению кинетических закономерностей полимеризации водорастворимых мономеров, в частности акриламида, в обратных эмульсиях посвящено несколько работ [1, 2, 4 - 8]. Однако к настоящему времени еще не выработана единая система взглядов на механизм полимеризации акриламида в обратных эмульсиях, что в значительной степени обусловлено расхождениями в публикуемых результатах и их интерпретации.

Для объяснения наблюдаемых кинетических закономерностей предлагаются различные механизмы протекания обратноэмulsionционной полимеризации, центральное место в которых занимает определение места протекания полимеризации и соответственно механизма формирования полимерных частиц. В настоящее время существуют две точки зрения на этот вопрос: в одних работах предполагают, что местом протекания обратноэмulsionционной полимеризации являются набухшие мономером мицеллы растворенного в масляной фазе эмульгатора [6, 7], в других – водно-мономерные капли [1, 2, 8]. Для полимеризации водорастворимых мономеров в обратных эмульсиях с ароматической дисперсной сре-

дой в работах [1, 8] путем сравнения дисперсного состава мономерных эмульсий и результирующих полимерных дисперсий было показано, что полимеризация протекает в каплях дисперсной фазы. Вследствие малого значения межфазного натяжения (до 0.01 мН/м [1]), достигаемого на границе водный раствор мономера – раствор эмульгатора в масляной фазе, размер частиц водной фазы в данных системах довольно мал и находится в пределах от 200 [1] до 800 - 4000 Å [8]. Развитая поверхность водномономерных капель позволяет им эффективно захватывать инициирующие радикалы из непрерывной масляной фазы, поэтому капли представляют наиболее вероятное место протекания полимеризации.

В эмульсиях с алифатической непрерывной средой столь низкие значения межфазного натяжения, как правило, не достигаются. Нами было установлено, что при адсорбции сорбитанмоностеарата из циклогексана на поверхность 50%-ного водного раствора акриламида предельно достижимые значения межфазного натяжения составляют 5, 3 и 1.8 мН/м при температурах 22, 45 и 60°C соответственно, поэтому диспергирование мономерной фазы не может быть таким же эффективным, как в случае ароматических непрерывных сред. Для выяснения механизма образования полимерных частиц при полимеризации в обратных эмульсиях с алифатической непрерывной средой в настоящей работе было предпринято исследование дисперсного состава эмульсий водных растворов акриламида в циклогексане, стабилизованных сорбитанмоностеаратом (Span-60), и дисперсий, полученных их полимеризацией на различных степенях превращения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономерные эмульсии получали диспергированием 3 мл 50%-ного водного раствора акриламида в 10 мл циклогексана, содержащего 25 ммоль/л сорбитанмоностеарата, при 60°C. Время диспергирования эмульсий составляло 10 мин. Полимеризацию инициировали динитрилом азотизомасляной кислоты и проводили в дилатометрах при 60°C. Реакцию останавливали путем быстрой разгерметизации реакционного сосуда.

Мономерные эмульсии исследовали методом фотонкорреляционного светорассеяния на приборе "Coulter 4N S" фирмы "Культроникс". Полимерные дисперсии и мономерные эмульсии изучали электронно-микроскопическим способом по методике, предложенной в работе [2]. Эмульсию или латекс разбавляли дисперсионной средой до концентрации дисперсной фазы 1 - 3 об. %, затем каплю образца помещали на медную сетку, покрытую угольной пленкой, избыток жидкости снимали кусочком фильтровальной бумаги. При исследовании эмульсий сетка в момент нанесения образца находилась на охлаждаемом жидким азотом держателе, который быстро помещали в электронный микроскоп и вакуумировали до остаточного давления 1.33×10^{-4} Па. Предполагается, что при температуре жидкого азота составные части эмульсий не испаряются. Поскольку для метода просвечивающей электронной микроскопии характерно использование высоких ускоряющих напряжений (до 100 кВ), бомбардировка образца электронами высокой энергии приводит к нагреванию и разрушению толстых пленок замороженной эмульсии, поэтому указанным методом можно исследовать только тонкие пленки эмульсии (толщиной не более долей микрона).

При изучении полимерных дисперсий сетку с нанесенным образцом высушивали на воздухе и затем исследовали без охлаждения. Латексные полиакриламидные частицы достаточно прочны и не разрушаются при дальнейших операциях, но при интерпретации данных следует учитывать изменение их объема за счет испарения воды из частиц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом светорассеяния установлено, что эмульсии 50%-ного водного раствора акриламида в циклогексане, стабилизированные Спан-60, содержат капли со средним размером около 4500 Å (рис. 1). Капли мономерной фазы отличаются широким распределением: размер регистрируемых частиц варьируется от 50 Å до 3 мкм и выше. Быстрое (в течение 3 - 5 мин) оседание 70 - 90% объема дисперсной фазы эмульсии приводит к образованию осветленного слоя надосадочной жидкости, содержащего частицы со средним размером около 400 Å (рис. 1).

Флокуляция и оседание таких частиц происходят в течение многих часов. Это обусловлено тем, что тенденцию к быстрой флокуляции в неполярных средах, как правило, обнаруживают водные капли с размерами, превышающими 500 Å; капли меньшего размера более устойчивы к флокуляции [8].

Данные по светорассеянию эмульсий подтверждаются электронно-микроскопическими исследованиями. Капли эмульсии микронных и субмикронных размеров не регистрируются, но наблюдается популяция мелких капель: на электронной микрофотографии тонкой пленки замороженной эмульсии (рис. 2а) видны частицы диаметром от 300 до 1000 Å.

На рис. 2б - 2г представлены электронные фотографии полимерных дисперсий, полученных при степенях превращения 10, 30 и ~100%. Из этих данных следует, что с повышением конверсии размеров полимерных частиц возрастает от 500 - 1000 до 1000 - 3000 Å, число частиц увеличивается и расширяется их распределение по размерам (рис. 3, табл. 1).

Увеличение соотношения массы масляной фазы к массе водной фазы эмульсии M : B, а также повышение концентрации эмульгатора $c_{\text{эм}}$ в масляной фазе приводят к уменьшению размеров частиц и увеличению их монодисперсности (табл. 1).

Важно отметить, что размер полимерных частиц, полученных на ранних стадиях превращения (до 10%), практически совпадает с размером мелкой фракции мономерной эмульсии (ср. рис. 2а и 2б). Этот факт дает основание полагать, что полимеризация акриламида начинается в каплях эмульсии размером 300 - 1000 Å.

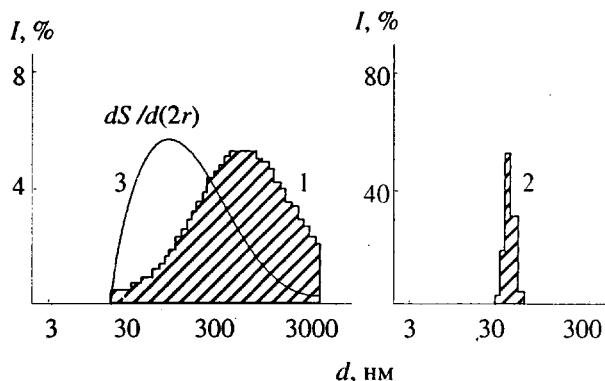


Рис. 1. Распределение капель мономерной эмульсии по размерам, полученное при исследовании образца: 1 - сразу после приготовления эмульсии; 2 - через 5 мин после приготовления эмульсии (осело около 80% объема дисперсной фазы эмульсии); 3 - кривая распределения удельной поверхности капель эмульсии. I - интенсивность светорассеяния.

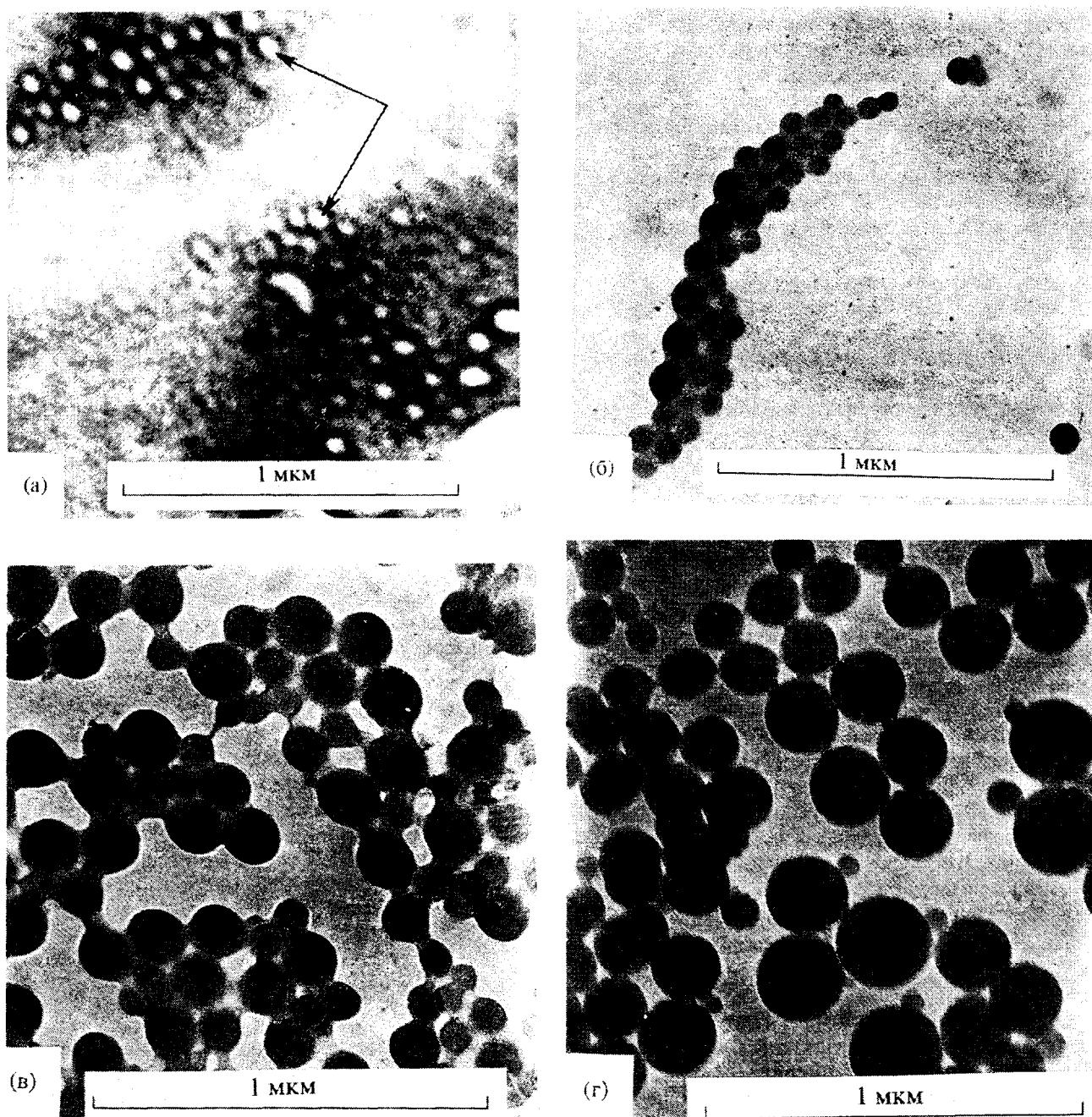


Рис. 2. Микрофотографии частиц мономерной эмульсии и полимерных дисперсий различных степеней превращения: а - мономерная эмульсия, б - г - полимерные дисперсии при конверсии 10 (б), 30 (в) и ~100% (г).

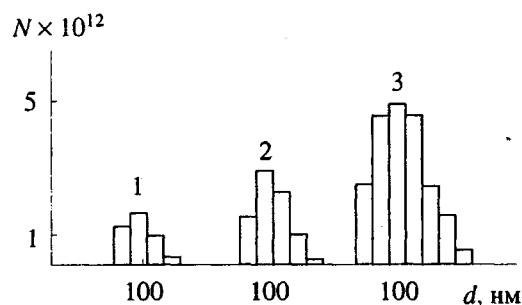
Доля капель размером 300 - 1000 Å от общей массы частиц мономерной эмульсии составляет, по данным рис. 1, всего 8%, однако их суммарная поверхность составляет более 25% от общей поверхности дисперсной фазы мономерной эмульсии и максимум функции распределения площади капель эмульсии приходится на интервал размеров капель от 300 до 1500 Å (рис. 1). Поскольку вероятность попадания инициирующего радикала в капли дисперсной фазы определяется

площадью их поверхности, полимеризация должна начинаться в мелких каплях, имеющих наибольшую поверхность.

Можно ожидать, что по мере исчерпания капель полимеризация будет продолжаться во все более крупных каплях мономерной эмульсии. Однако на микрофотографиях полимерных дисперсий, как правило, не обнаруживаются частицы с размерами, превышающими доли микрона.

Таблица 1. Характеристики полимерных дисперсий различных степеней превращения и условий получения

| Условия полимеризации | Конверсия, % | $d_n, \text{ \AA}$ | d_w/d_n | Число частиц в 1 см ³ эмульсии |
|---|--------------|--------------------|-----------|---|
| $c_{\text{эм}} = 25 \times 10^{-3} \text{ моль/л}, M : B = 2.5 : 1$ | 10 | 820 | 1.1 | 3.7×10^{12} |
| | 30 | 1030 | 1.3 | 7.5×10^{12} |
| | ~100 | 1400 | 1.9 | 18.2×10^{12} |
| $c_{\text{эм}} = 60 \times 10^{-3} \text{ моль/л}, M : B = 2.5 : 1$ | ~100 | 790 | 1.7 | 1.8×10^{14} |
| | ~100 | 810 | 1.12 | 1.22×10^{14} |

Рис. 3. Гистограммы распределения полимерных частиц по размерам при конверсии 10 (1), 30 (2) и ~100% (3). N — число частиц в 1 см³ дисперсии.

Для объяснения этого факта, а также наблюдавшегося несоответствия средних размеров капель мономерной эмульсии (4500 Å) и размеров результирующих полимерных частиц (1000 - 3000 Å) следует предположить, что в ходе полимеризации происходит непрерывное дробление капель мономерной фазы. Подобное явление для случая полимеризации акриламида в обратных эмульсиях с ароматической дисперсной средой было описано в работе [8], где наблюдали уменьшение размеров мономерных капель в ходе полимеризации от 80 - 400 до 90 - 130 нм.

Полученные в настоящей работе результаты дают основание предположить следующий механизм полимеризации акриламида в обратных эмульсиях с алифатической непрерывной средой: реакция начинается в мелких мономерных каплях, которые, заполимеризовавшись, не способны к дальнейшему уменьшению размера вследствие своей жесткости, поэтому более эффективному дроблению подвергаются оставшиеся капли мономерной фазы. В результате дробления в ходе полимеризации происходит постоянное образование мелких капель, что находит отражение на гистограммах распределения полимерных частиц по размерам для различных степеней конверсии (рис. 3).

Из этих гистограмм также следует, что в ходе полимеризации средний размер полимерных час-

тиц увеличивается, что обусловлено возможностью попадания инициирующих радикалов в ходе полимеризации в мономерные капли с размером более 1000 Å. Укрупнение полимерных частиц в ходе полимеризации может происходить также вследствие слияния мономерных капель с полимерными частицами. Уменьшение объема дисперсной фазы и увеличение концентрации эмульгатора в непрерывной среде приводят к образованию мелких полимерных частиц за счет подавления процессов коалесценции.

Таким образом, на основании полученных результатов можно утверждать, что при полимеризации акриламида в эмульсиях с алифатической непрерывной фазой местом протекания полимеризации служат капли мономерной фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. VanderHoff J.W., Bradford E.B., Tarkovski H.L. // Polymerization and Polycondensation Processes. Adv. Chem. Ser. 1962. N. 32.
2. VanderHoff J.W., DiStefano F.V., El-Aasser M.S., O'Leary R., Shaffer O.M., Visioly D.L. // J. Dispersion Sci. and Technol. 1984. V. 5. N. 34. P. 323.
3. Пат. 3284393 США.
4. Baade W., Reichert K.H. // Eur. Polym. J. 1984. V. 20. № 5. P. 505.
5. Громов В.Ф., Османов Т.О., Глазкова И.В., Грицкова И.А., Телешов Э.Н. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1164.
6. Candau F., Leong Y.S., Fitch R.M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23. N. 1. P. 193.
7. Baade W., Reichert K.H. // Macromol. Chem., Rapid Commun. 1986. V. 7. P. 235.
8. Graillat C., Pichot C., Guyot A., El-Aasser M.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1986. V. 24. N. 8. P. 427.
9. Albers W., Overbeek J. // J. Coll. Sci. 1959. V. 14. P. 501.

Formation of Polymer Particles in the Process of Polymerization of Acrylamide in Water-Cyclohexane Emulsions

K. O. Kobyakova, V. F. Gromov, and E. N. Teleshov

Karpov Institute of Physical Chemistry, Moscow, Ul. Obukha 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract – The disperse composition of acrylamide water solution emulsions in cyclohexane stabilized with sorbitan monostearate is studied along with the composition of polymer dispersions at different stages of conversion. The sizes of drops in the starting monomer emulsions vary from 50 Å to several micrometers. An analysis of electron micrographs and size distribution curves of the initial emulsions and polymer dispersions suggests that the polymerization begins in drops of the water-monomer phase whose sizes do not exceed 1000 Å. As the polymerization proceeds, large drops undergo fragmentation. As a result, the polymer dispersions contain drops with particles no larger than 2000 - 3000 Å.