

УДК 541.64.547 (538.141+128'1)

СИНТЕЗ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ В ПРИСУТСТВИИ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ

© 1994 г. И. А. Грицкова, А. А. Жданов, О. В. Чирикова, И. В. Хачатуян

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 18.10.93 г.

Исследованы кинетические закономерности полимеризации стирола в присутствии поверхностно-активного стабилизатора α -карбоксиэтил- ω -(триметилсилокси)полидиметилсилоксана. Показано, что его использование позволяет обеспечить устойчивость частиц супензии в процессе синтеза, при хранении и в физиологических растворах. Найдены условия получения супензий с узким распределением частиц по размерам.

Эмульсионная и супензионная полимеризация – распространенные способы синтеза полимеров и их водных супензий благодаря технологическим преимуществам перед другими методами радикальной полимеризации. Эти процессы проводят, используя в качестве стабилизаторов эмульсии мономеров водорастворимые ПАВ, а в качестве источников радикалов – водо- и масла-растворимые инициаторы.

Полимеризация протекает в полимерно-мономерных частицах (ПМЧ), механизм формирования которых определяет их размер, число, а следовательно, и скорость полимеризации, устойчивость реакционной системы, ММ и ММР образующихся полимеров.

ПМЧ, в которых протекает эмульсионная полимеризация, в зависимости от растворимости мономера в воде и коллоидного состояния эмульсионной системы могут образовываться из мицелл эмульгатора, капель микроэмulsionи, клубков молекул полимерного эмульгатора и по механизму гомогенной нуклеации [1 - 3]. Полимерные супензии характеризуются широким распределением частиц по размерам.

При создании условий образования ПМЧ по одному механизму, например из микрокапель мономера, в процессе полимеризации гидрофобных мономеров образуются полимерные супензии с узким распределением частиц по размерам [3].

При супензионной полимеризации образование ПМЧ происходит из капель мономера при попадании в них радикала, образующегося в мономерной фазе эмульсии. В качестве стабилизаторов в этом случае обычно применяют поливиниловый спирт, желатин, триметилкарбоксицеллюлозу. ПМЧ характеризуются низкой стабильностью до относительно высоких конверсий мономера (25 - 30%), что приводит к их коалесценции и образованию частиц с широким распре-

делением по размерам и часто несферической формы [4].

Увеличение концентрации стабилизатора повышает устойчивость ПМЧ, однако появление в воде клубков молекул стабилизатора, набухших в мономере, может быть причиной образования из них ПМЧ малого размера и протекания полимеризации по эмульсионному механизму. В результате распределение частиц супензий по размерам становится чрезвычайно широким.

Для синтеза устойчивых полимерных супензий с узким распределением частиц по размерам методом супензионной полимеризации нами предложено использовать в качестве ПАВ α -карбоксиэтил- ω -(триметилсилокси)полидиметилсилоксан (ПДС) общей формулы



где $n = 7 - 9$.

Мы полагали, что в присутствии ПАВ такого типа образование ПМЧ будет происходить только из капель мономера и их устойчивость будет высокой вследствие образования прочного межфазного слоя из полимера и молекул ПАВ, вытесненных на поверхность частиц из-за несовместимости ПС и ПДС [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПДС растворим в стироле и практически не растворим в воде. Он понижает межфазное натяжение на границе стирол–вода до 23 мН/м. Исходная эмульсия стирола неустойчива и разрушается сразу после прекращения перемешивания, однако при инициировании полимеризации уже при низких конверсиях мономера образуется устойчивая полимерная супензия.

Полимеризацию инициировали персульфатом калия, выбор которого определялся стремлением повысить устойчивость ПМЧ в процессе полиме-

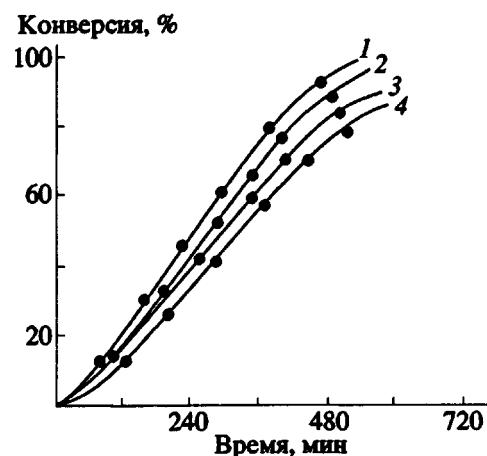


Рис. 1. Зависимость конверсии мономера от времени полимеризации при объемном соотношении фаз стирол : вода = 1 : 9 (1), 1 : 6 (2), 1 : 4 (3), 1 : 2 (4).

ризации за счет ориентации на поверхности частиц фрагментов полимерных цепей, содержащих функциональные группы молекул инициатора. Концентрация персульфата калия составляла 3.36×10^{-2} моль/л (1 мас. % в расчете на стирол).

Таблица 1. Влияние концентрации мономера на характеристики ПС-супензий

Объемное соотношение фаз мономер : вода	Средний диаметр частиц, мкм	Полидисперсность	Скорость полимеризации	Молекулярная масса $\bar{M}_n \times 10^{-5}$
			$\bar{w} \times 10^3$, моль $\text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$	
1 : 9	0.40	1.01	4.3	2.4
1 : 6	0.55	1.02	3.3	2.9
1 : 4	0.60	1.20	3.2	3.7
1 : 2	0.70	1.20	2.8	4.5

Таблица 2. Влияние концентрации персульфата калия на характеристики ПС-супензий, стабилизованных ПДС

[Персульфат калия] $\times 10^2$, моль/л	Средний диаметр частиц, мкм	Полидисперсность	Скорость полимеризации	Молекулярная масса $\bar{M}_n \times 10^{-5}$
			$\bar{w} \times 10^3$, моль $\text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$	
0.33	0.40	1.02	1.3	7.0
1.68	0.40	1.01	3.8	3.7
3.36	0.40	1.01	4.3	2.4
6.70	0.40	1.01	5.5	2.1
13.4	0.40	1.01	11.2	0.8

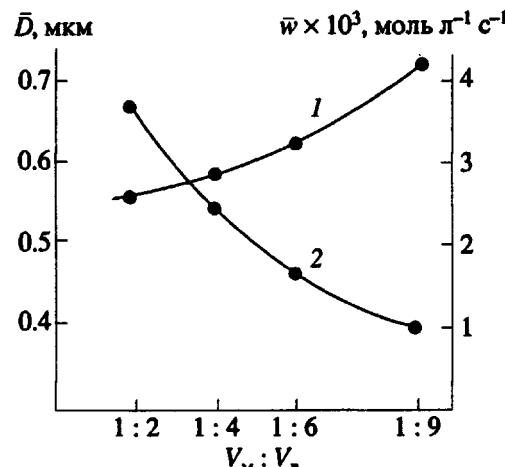


Рис. 2. Зависимости скорости полимеризации стирола (1) и среднего диаметра частиц (2) от объемного соотношения фаз мономер : вода.

Полимеризацию проводили в интервале объемных соотношений мономер–водная фаза от 1 : 2 и 1 : 9 соответственно, т.е. от содержания мономера в рецептах, обычно используемых в производстве полимеров и латексов общего назначения, до его концентраций, применяемых при синтезе полимерных супензий для иммунохимических исследований.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические кривые конверсия–время приведены на рис. 1. Зависимости имеют S-образный вид, характерный для процессов супензионной и эмульсионной полимеризации. Индукционный период составляет 5 - 10 мин, постоянная скорость полимеризации наблюдается до конверсии мономера 70 - 85%. Полная конверсия стирола достигается за 12 - 14 ч.

С увеличением объемного содержания мономера в эмульсии от 1 : 9 до 1 : 2 при сохранении постоянными концентрации инициатора и стабилизатора устойчивость реакционной системы сохраняется высокой, а образующиеся полимерные супензии характеризуются узким распределением частиц по размерам. Диаметр частиц возрастает от 0.40 до 0.70 мкм, при этом скорость полимеризации уменьшается на 35% (рис. 2).

Значения молекулярных масс полимеров соответствуют наблюдаемым при супензионной полимеризации стирола (табл. 1).

Следует отметить, что реакционные системы характеризуются устойчивостью с самых ранних конверсий мономера, о чем свидетельствуют построенные по данным лазерной спектроскопии и электронной микроскопии гистограммы распределения частиц по размерам (рис. 3) и отсутст-

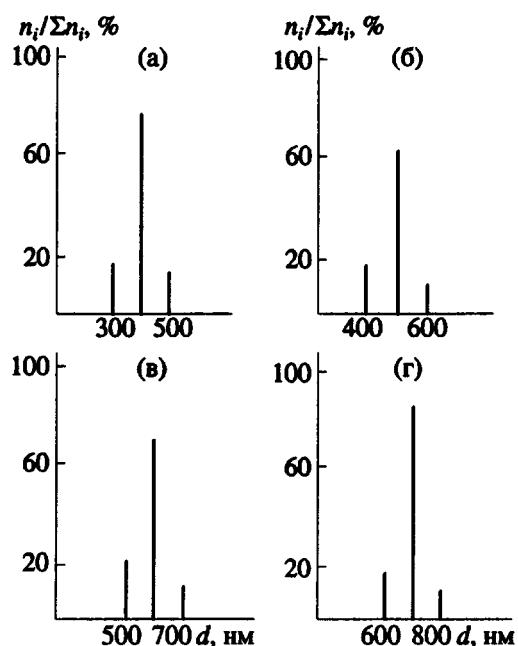


Рис. 3. Гистограммы распределения по размерам частиц ПС-сuspензий при объемных соотношениях фаз мономер : вода = 1 : 9 (а), 1 : 6 (б), 1 : 4 (в) и 1 : 2 (г).

вие коагулюма в супензии после окончания полимеризации.

Частицы супензии имеют сферическую форму и очень узкое распределение по размерам, которое практически не изменяется в процессе полимеризации (рис. 4).

Отсутствие коагулюма в системе при проведении полимеризации стирола при низкой концентрации персульфата калия (0.33×10^{-2} моль/л) означает, что вклад функциональных групп молекул персульфата калия, входящих в состав полимерной цепи, в устойчивость ПС-супензии невелик и ее стабильность обеспечивается образованием прочного межфазного слоя из молекул ПДС и полимера.

Как и следовало ожидать, скорость полимеризации пропорциональна, а ММ полимеров обратно пропорциональна концентрации инициатора в степени 0.5. Размеры частиц супензии практически не зависят от концентрации инициатора. Полимеризационная система устойчива во всем выбранном диапазоне исследуемых концентраций персульфата калия. Результаты исследований приведены в табл. 2.

Зависимости скорости полимеризации, ММ полимера и диаметра частиц от концентрации стабилизатора показаны на рис. 5. Видно, что с увеличением концентрации ПДС скорость полимеризации уменьшается, диаметр частиц возрастает, ММ полимеров понижается. Следует напомнить, что при супензионной полимеризации сти-

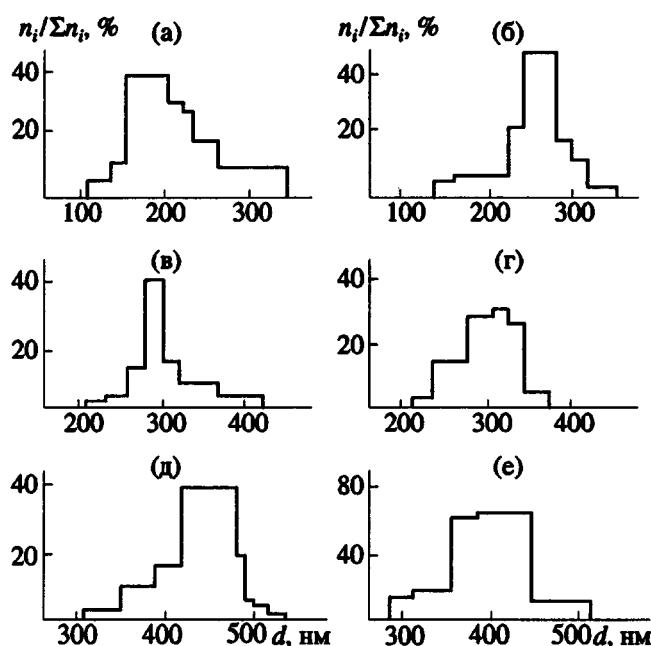


Рис. 4. Распределение частиц по размерам. Конверсия стирола 5 (а), 10 (б), 15 (в), 30 (г), 50 (д) и 100% (е); объемное соотношение фаз мономер : вода = 1 : 9.

рола в присутствии желатина, поливинилового спирта, ди-*n*-толилкарбоксифенилкарбинола скорость процесса и диаметр частиц практически не зависят от концентрации стабилизатора [5]. Можно думать, что эти существенные отклонения от обычно наблюдаемых закономерностей обусловлены диффузионными затруднениями из-за образования на поверхности частиц прочного межфазного слоя. Эти предположения требуют дополнительных экспериментальных подтверждений.

В табл. 3 суммированы данные по значениям скорости супензионной полимеризации стирола,

Таблица 3. Характеристики ПС-супензий, стабилизованных ПАВ различной природы. (Объемное соотношение фаз мономер : вода = 1 : 4. [ПАВ] = 3.36×10^{-2} моль/л (1 мас. % в расчете на стирол))

Стабилизатор	Скорость полимеризации $\bar{w} \times 10^3$, моль $\text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$	Средний диаметр частиц, мкм	Полидисперсность	Молекулярная масса $M_n \times 10^{-5}$	Содержание в супензии, %
ПДС	3.2	0.60	1.20	3.7	—
ДТК	4.7	0.85	1.40	4.3	23.3
ПВС	3.5	0.95	1.45	4.4	58.2
Желатин	3.0	0.75	1.50	4.1	43.7

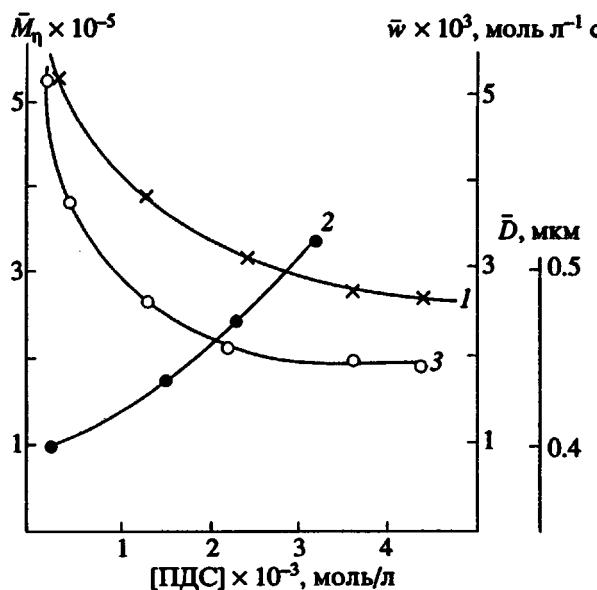


Рис. 5. Зависимости скорости полимеризации стирола (1), среднего диаметра частиц (2) и молекулярной массы ПС (3) от концентрации ПДС.

ММ полимеров, диаметрами частиц и их распределению по размерам, а также устойчивости полимерных суспензий в процессе синтеза, полученные при использовании в качестве стабилизатора ПАВ различной природы. Видно, что во всех случаях скорость полимеризации и средние ди-

метры частиц примерно одинаковы, но устойчивость суспензий в процессе полимеризации и распределение частиц суспензий по размерам существенно различны. При использовании всех типов стабилизаторов (за исключением ПДС) в процессе полимеризации стирола образовывался коагулюм, узкое распределение частиц суспензий по размерам было получено только при синтезе полимерной суспензии в присутствии ПДС.

Таким образом, исследованный новый тип стабилизатора суспензионной полимеризации стирола обеспечивает стабильность реакционной системы в процессе реакции и возможность образования полимерных суспензий с узким распределением частиц по размерам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Грицкова И.А., Седакова Л.И., Мурадян Д.С., Праведников А.Н. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 238. № 3. С. 607.
- Симакова Г.А., Каминский В.А., Грицкова И.А., Праведников А.Н. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. № 1. С. 151.
- Грицкова И.А., Жаченков С.В., Прокопов Н.И., Ильменев П.Е. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 7. С. 1476.
- Воробьева Н.И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1984. 127 с.
- Крашенинникова И.Г. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1991. 123 с.

The Synthesis of Polystyrene Suspensions in the Presence of Carboxylcontaining Polydimethylsiloxanes

I. A. Gritskova, A. A. Zhdanov, O. V. Chirikova, I. V. Khachaturyan

Lomonosov Academy of Fine Chemical Technology,
pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia

Abstract – The kinetic polymerization regularities of styrene in the presence of the surface active stabilizer α -(carboxyl)- ω -(trimethylsiloxy) polydimethylsiloxane was investigated. It was shown that its use enables the production of a stable suspension during the synthesis and storage in physiological solutions. Conditions were found for preparing a suspension which has a narrow distribution of particle sizes.