

УДК 541.64:542.952:547.538.141

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ МОНОЭФИРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В КАЧЕСТВЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2006 г. И. А. Грицкова*, И. Г. Крашенинникова**, А. М. Евтушенко**, А. И. Каданцева*

*Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

117571 Москва, пр. Вернадского, 86

**Московский государственный университет управления и технологий
109004 Москва, ул. Земляной вал, 73

Поступила в редакцию 10.07.2006 г.

Принята в печать 08.08.2006 г.

Изучены коллоидно-химические свойства моноэфиров ароматических дикарбоновых кислот и исследована гетерофазная полимеризация стирола в их присутствии. Показано, что частицы образуются из микрокапель мономера. Высокая устойчивость полимерных суспензий в процессе синтеза обусловлена формированием на их поверхности прочного межфазного адсорбционного слоя из образующегося полимера и поверхностно-активного вещества.

Для синтеза полимерных суспензий с большими размерами частиц обычно используют суспензионную полимеризацию гидрофобных мономеров. В этом случае полимерно-мономерные частицы (**ПМЧ**) образуются из стабилизованных ПВС, желатиной или другими стабилизаторами капель мономера при попадании в них радикалов из водной фазы [1–4].

ПМЧ характеризуются низкой стабильностью до относительно высоких конверсий мономера (~30%), что приводит к их коалесценции и в результате этого к образованию частиц с широким распределением по размеру и часто неправильной формы. Избежать эти нежелательные процессы и сузить распределение частиц по размеру можно при использовании в качестве стабилизаторов ПАВ, способных образовывать прочный межфазный адсорбционный слой на поверхности частиц, который обеспечит их стабильность уже при низких конверсиях мономера [5].

В качестве таких стабилизаторов целесообразно использовать ПАВ, практически не растворимые в воде, способные при ориентации образовывать в межфазном адсорбционном слое прочные структуры. Это позволит исключить возможность формирования ПМЧ из клубков молекул стабилизатора или ассоциатов молекул ПАВ, которая наблюдает-

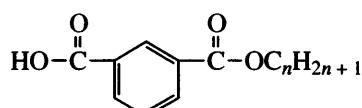
ся при использовании для этой цели полимерных стабилизаторов, растворимых в воде. В настоящей работе в качестве таких ПАВ использовали моноэфиры ароматических дикарбоновых кислот (**МАФ**) с различным содержанием гидрофобных и гидрофильных частей в молекуле и ди-*n*-толил-*o*-карбалкоксифенилкарбинол (**ДТК**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол квалификации ч., стабилизированный гидрохиноном, очищали от стабилизатора 10%-ным раствором щелочи, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, осушали прокаленным хлоридом кальция и дважды переконденсировали в вакууме. Мономер имел $T_{\text{кип}} = 145^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20} = 0.909 \text{ г}/\text{cm}^3$, $n_D^{20} = 1.5462$.

Инициатор – персульфат калия, квалификации х.ч.

Стабилизаторы¹:monoалкилфталаты, отличающиеся друг от друга содержанием гидрофобных групп в молекуле



¹ Синтезированы В.Д. Капкиным на кафедре Нефтехимического синтеза и искусственного топлива МИТХТ им. М.В. Ломоносова.

E-mail: krosha20051@yandex.ru (Крашенинникова Ирина Геннадьевна).

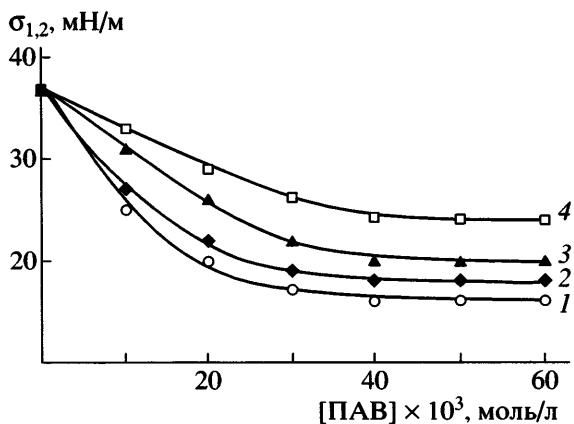
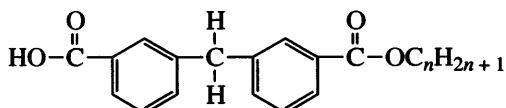
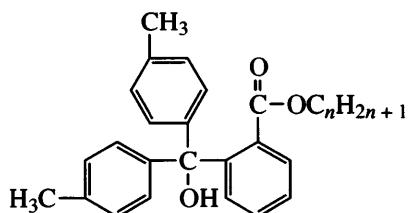


Рис. 1. Изотермы межфазного натяжения на границе стирольный раствор ПАВ–вода: 1 – МАФ-1, 2 – ДТК, 3 – МАФ-2 и 4 – МАФ-3.

где $n = 10$ (МАФ-1) или 20 (МАФ-2), 3,3-моноэфир дифенилметандикарбоновой кислоты (МАФ-3)



($n = 20$), ди-*n*-толил-*o*-карбалкоксифенилкарбинол



($n = 10-24$).

Скорость гетерофазной полимеризации изменили дилатометрически, межфазное натяжение определяли методом сталагмометрии, диаметр латексных частиц характеризовали методом лазерной спектроскопии.

Коллоидно-химические свойства стабилизаторов

ПАВ	$\sigma_{1,2 \text{ min}}$, мН/м	$\Gamma_{\max} \times 10^6$, моль/м²	G , мН м²/моль	S_0 , Å²
МАФ-1	16	3.04	2.95	54.6
МАФ-2	20	3.47	1.18	47.9
МАФ-3	24	3.47	0.71	55.0
ДТК	18	3.22	2.02	51.5

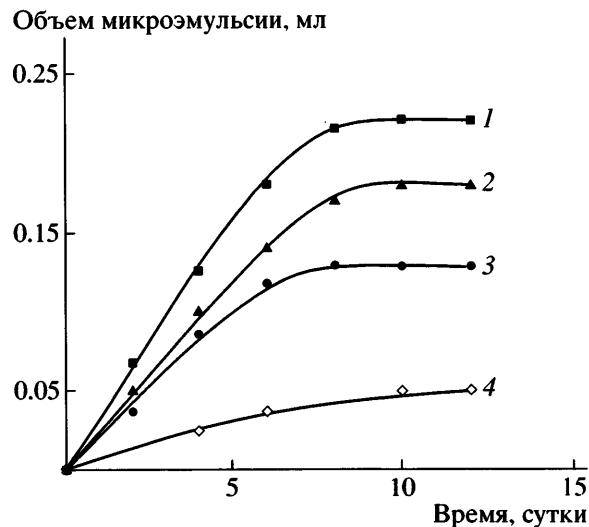


Рис. 2. Кинетика образования микроэмulsionии в статических условиях на границе раствор стабилизатора в мономере–вода: 1 – МАФ-1, 2 – МАФ-2, 3 – МАФ-3 и 4 – ДТК.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для выбора оптимальных условий синтеза полимерных суспензий с узким распределением по размеру и разным диаметром необходимо было изучить коллоидно-химические свойства МАФ и ДТК.

Исследования были начаты с изучения межфазного натяжения $\sigma_{1,2}$ на границе раздела стирольный раствор МАФ–вода (рис. 1). Величина $\sigma_{1,2}$ составляет 24, 20, 18 и 16 мН/м для МАФ-3, МАФ-2, ДТК и МАФ-1 соответственно.

Подобный ряд понижения $\sigma_{1,2}$ наблюдается на границе стирол–водная суспензия стабилизаторов, однако в этом случае значение динамического межфазного натяжения значительно ниже и составляет 14, 12 и 10 мН/м для МАФ-3, МАФ-2 и МАФ-1 соответственно.

По изотермам поверхностного натяжения были рассчитаны предельная адсорбция Γ_{\max} , поверхностная активность G и площадь S_0 , занимаемая молекулой ПАВ на поверхности раздела (таблица).

Исследование возможности образования микроэмulsionии на межфазной границе проводили в статических условиях, выдерживая систему в течение недели. Небольшое количество ее было обнаружено только через 4 суток (рис. 2). Таким образом, исходная эмульсия стирола будет состо-

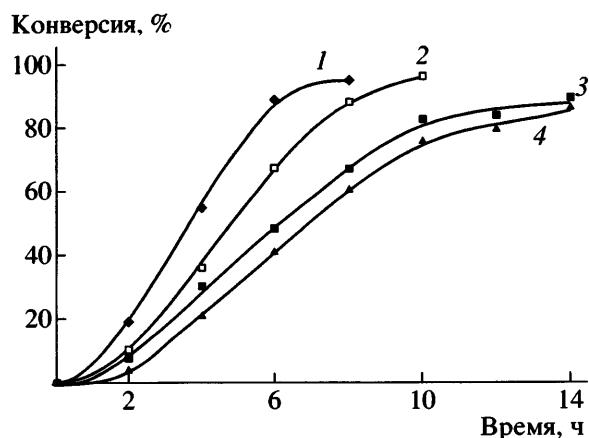


Рис. 3. Зависимость выхода полимера от времени, полученная при полимеризации стирола в присутствии МАФ-1 (1), ДТК (2), МАФ-2 (3) и МАФ-3 (4). Соотношение фаз = 1 : 9, [ПАВ] = 1 мас. % в расчете на стирол, $[K_2S_2O_8]$ = 1 мас. % в расчете на стирол, $T = 70^\circ\text{C}$.

ять только из микрокапель мономера, стабилизованных МАФ или ДТК. Однако эти эмульсии неустойчивы и расслаиваются после прекращения перемешивания.

Можно думать, что при инициировании полимеризации $K_2S_2O_8$ устойчивость системы заметно увеличится вследствие образования полимера в межфазном слое частиц и участия его в формировании структурно-механического и электростатического факторов стабилизации.

Полимеризацию стирола в присутствии МАФ и ДТК проводили при перемешивании со скоростью 450 об/мин в интервале температур 50–80°C при их концентрации в интервале 0.5–4 мас. % в расчете на мономер. Содержание персульфата калия изменяли в диапазоне 0.5–2 мас. % в расчете на мономер.

Кинетические кривые выхода полимера от времени показаны на рис. 3. Видно, что период формирования частиц, наблюдающийся при низких конверсиях мономера (до 15%), зависит от природы использованного стабилизатора и возрастает в присутствии наиболее гидрофобного стабилизатора МАФ-3.

Продолжительность периода формирования ПМЧ уменьшается при повышении температуры (рис. 4) и с увеличением концентрации компонентов полимеризационной системы.

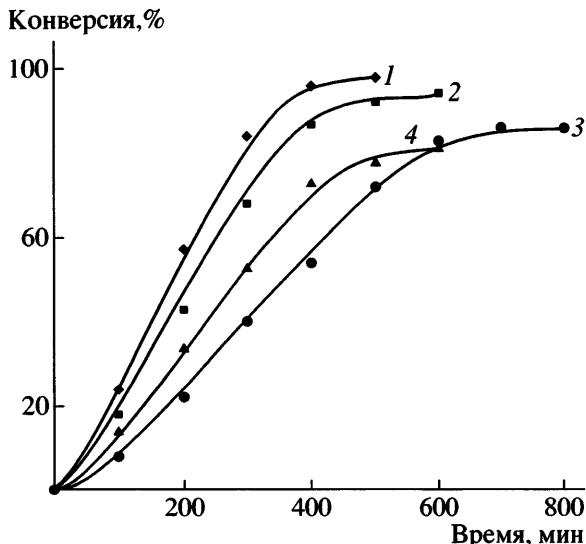


Рис. 4. Зависимость выхода полимера от времени. Объемное соотношение мономер:водная фаза = 1 : 6 (1), 1 : 9 (2–4). $[K_2S_2O_8]$ = 1 мас. % в расчете на стирол, стабилизатор МАФ-2; $T = 80^\circ\text{C}$ (1, 2, 4) и 70°C (3).

Наибольшая скорость процесса при прочих равных условиях наблюдается для наиболее гидрофильного стабилизатора МАФ-1.

Анализ дисперсности эмульсий при полимеризации показал, что в присутствии МАФ и ДТК дробление капель мономера увеличивается в процессе протекания полимеризации. При конверсии мономера ~3.5% в эмульсиях стирола, полученных в присутствии МАФ, не содержится капель мономера, размеры которых превышали бы 10 мкм, а при конверсии 12% – 6 мкм. Это показано на примере дисперсного состава эмульсий, синтезированных в присутствии МАФ-3, и его изменения после инициирования полимеризации (рис. 5).

Исследование дисперсности ПС-микросфер после окончания полимеризации показало, что они характеризуются узким распределением по размеру; диаметр ПС-микросфер, полученных в присутствииmonoэфирированных ароматических дикарбоновых кислот и ДТК, изменяются в интервале 0.3–0.9 мкм: он равен 0.28 ($D_w/D_n = 1.03$), 0.5 ($D_w/D_n = 1.11$), 0.9 ($D_w/D_n = 1.10$) и 0.45 мкм ($D_w/D_n = 1.02$) в присутствии соответственно МАФ-1, МАФ-2, МАФ-3 и ДТК.

ПС-микросфера обладают высокой стабильностью при хранении в течение полугода, а лиофильно высушенные – в течение 2 лет.

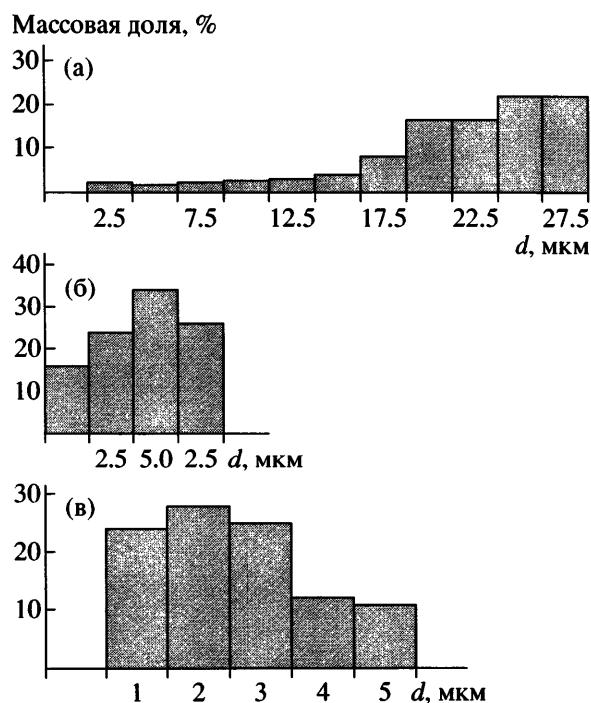


Рис. 5. Изменение дисперсного состава эмульсий стирола в процессе его полимеризации в присутствии МАФ-3: 1 – исходная эмульсия, 2 – конверсия 3.5%, 3 – конверсия 12%. Соотношение фаз = 1 : 9, $[K_2S_2O_8]$ = 1 мас. % в расчете на стирол, $T = 70^\circ\text{C}$.

Таким образом, показана возможность простого одностадийного способа получения микросфер с узким распределением по размеру со сред-

ним диаметром 0.3–0.9 мкм методом гетерофазной полимеризации стирола в присутствии стабилизаторов, растворимых в мономере. В этом случае частицы образуются из микрокапель мономера, дисперсность которых существенно возрастает в процессе полимеризации.

Устойчивость ПМЧ с ранних конверсий мономера обусловлена образованием прочного межфазного адсорбционного слоя, состоящего из полимера, образовавшегося в межфазном слое, и ПАВ, вытесненного полимером из-за несовместимости с ним.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елисеева В.И. Полимерные суспензии М.: Химия, 1980.
2. Bangs L.B. The Latex Course. Bangs Laboratories Inc. Carmel. Indianapolis. USA, 1996. V. 4. P. 1–15.3.
3. Прокопов Н.И., Грицкова И.А., Черкасов В.Р., Чалых Ф.Е. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 2. С. 178.
4. Павлюченко В.И., Иванчев С.С. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 4. С. 715.
5. Grickowa I.A., Gizywa E., Ligocki M., Kraseninnikowa I.G. // Polymery. 1991. № 11–12. P. 418.

Polymerization of Styrene in the Presence of Monoesters of Aromatic Dicarboxylic Acids as Surfactants

I. A. Gritskova^a, I. G. Krasheninnikova^b, A. M. Evtushenko^b, and A. I. Kadantseva^a

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

^b Moscow State University of Management and Technology,
ul. Zemlyanoi val 73, Moscow, 109004 Russia

e-mail: krosha 20051@yandex.ru

Abstract—The colloidal properties of monoesters of aromatic dicarboxylic acids and the heterophase polymerization of styrene in their presence have been studied. It has been shown that particles are formed from microdroplets of the monomer. A high stability of polymer suspensions during the synthesis has been found to be provided by a strong interfacial adsorption layer formed on the surface of particles from the polymer being synthesized and a surfactant.