

ОСОБЕННОСТИ ГЕТЕРОГЕННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ В ПРИСУТСТВИИ ЭМУЛЬГАТОРОВ И СО-ПАВ

С.В. Жаченков, докторант, И.А. Грицкова, профессор, *С.М. Левачёв, доцент, М. Хаддаж, докторант

кафедра Химии и технологии высокомолекулярных соединений

им. С.С. Медведева, МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

e-mail: zchachenkovsv@mail.ru

Изучена кинетика образования микроэмульсии стирола в присутствии цетилового спирта, нормального додецилмеркаптана и их смеси. Показано, что цетиловый спирт и додецилмеркаптан при прочих равных условиях по-разному влияют на интенсивность микроэмульгирования на межфазной границе и скорость полимеризации.

Установлено, что концентрация додецилмеркаптана в месте реакции полимеризации соответствует заданной рецептом полимеризации только в присутствии более поверхностно-активных, чем меркаптан, эмульгаторов.

The kinetics of styrene microemulsion formation in the presence of cetyl alcohol, *n*-dodecylmercaptan (*n*-DDM), and mixtures of both substances under conditions close to the emulsion polymerization was investigated. It was shown that cetyl alcohol and dodecylmercaptan differently influence under similar conditions on the intensity of the microdroplet creation on the phase boundary and on the rate of polymerization. It was shown that the concentration of *n*-DDM in the place of the polymerization corresponds to its value in the polymerization recipe only in the case of presence of more surface-active emulsifiers than *n*-DDM.

Ключевые слова: квазиспонтанное эмульгирование мономера на межфазной границе, адсорбционный слой, со-ПАВ, цетиловый спирт, нормальный додецилмеркаптан, молекулярные массы полистирола, молекулярно-массовое распределение полистирола

Key words: quasispontaneous emulsifying of monomer at the interface surface, adsorption layer, co-surfactant, cetyl alcohol, *n*-dodecylmercaptan, molecular mass of polymer, polystyrene molecular mass distribution.

Отсутствие в литературе однозначной теории, описывающей механизм образования полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) объясняется сложностью изучения начальной стадии полимеризации из-за одновременно протекающих нескольких процессов.

Это эмульгирование мономера с формированием межфазных адсорбционных слоёв на поверхности частиц, инициирование полимеризации, диспергирование мономера, образование ПМЧ и на их поверхности адсорбционного слоя. Разделить эти стадии, для того чтобы изучить каждую из них подробно, невозможно, так как каждая из них протекает в совокупности с другими.

В связи с этим создают модельные системы, позволяющие наблюдать за изменениями, происходящими на начальной стадии процесса.

Обычно эти исследования проводят в статических условиях, осторожно наслаивая органическую фазу (например, ксилол, толуол, стирол и т.п.) на водную, а затем инициируя полимеризацию (в случае использования мономеров, например, стирола).

Этот подход был использован для изучения микроэмульгирования стирола, изопрена, акриловых мономеров на границе раздела фаз при добавлении ПАВ в мономер и в воду и позволил показать роль массопереноса ПАВ в процессе формирования микроэмульсии [1–8].

В данной работе такая схема была использована для изучения влияния *n*- додецилмеркаптана и цетилового спирта, применяемых в качестве регулятора молекулярной массы полимера и со-ПАВ, соответственно, на микроэмульгирование стирола и кинетические закономерности полимеризации стирола в статических условиях.

Полимеризацию проводили в отсутствие кислорода воздуха при температуре 50°C в специально изготовленном градуированном стеклянном реакторе, обеспечивающем возможность изучения кинетики роста слоя микроэмульсии на межфазной границе и скорости полимеризации стирола в статических условиях.

В качестве ПАВ использовали водный раствор калиевого мыла диспропорционированной канифоли (КМ) и парафината калия (ПК), взятых в массовом соотношении, равном 9 : 1, соответственно. Концентрация водного раствора ПАВ составляла 1.75 % масс. в расчете на воду.

В качестве со-ПАВ использовали цетиловый спирт (ЦС), нормальный додецилмеркаптан (*n*-ДДМ), или их смесь, а инициатора – персульфат калия (K₂S₂O₈), концентрация которого составляла 0.23 г/100 мл воды.

Результаты проведённых исследований должны объяснить полученные ранее данные

[3, 6, 7] о несоответствии значений ММ полимеров заданной рецептом полимеризации концентрации регулятора молекулярной массы (меркаптана) и его влиянии на микроэмульгирование мономера и скорость полимеризации.

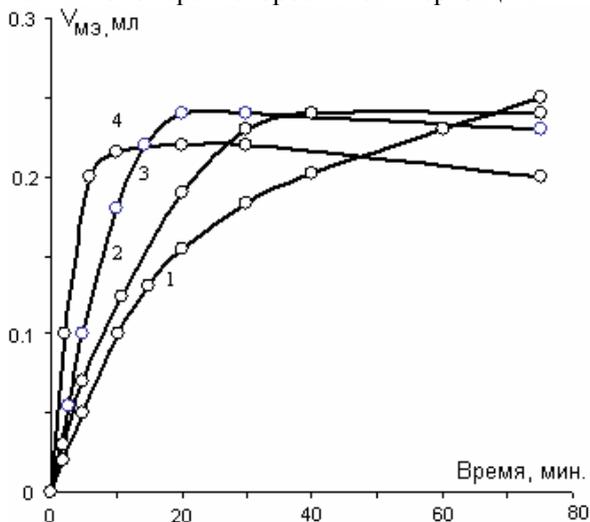


Рис. 1 Изменение объема микроэмульсии на границе раздела (мономер+ЦС)/водный р-р ПАВ. [ПАВ] – (КМ+ПК) – 1.75 г/100 мл воды; 1 – [ЦС] – отсутствует; 2 – [ЦС] – 0.6 масс. % от массы стирола; 3 – [ЦС] – 0.3 масс. % от массы стирола; 4 – [ЦС] – 0.1 масс. % от массы стирола.

На рис. 1 в качестве примера представлены кинетические кривые роста слоя микроэмульсии стирола, содержащего разные концентрации ЦС (в интервале от 0.0 до 0.6 % масс. от массы стирола) на границе раздела фаз в отсутствие инициатора.

Обращает на себя внимание то, что при содержании в мономере 0.1 % масс. ЦС максимальный объем микроэмульсии достигается уже в течение 10 минут, в то время, как в отсутствие спирта аналогичный объем микроэмульсии образуется только через 50 минут выдерживания реакционной системы.

На рис. 2 представлены зависимости скорости роста слоя микроэмульсии стирола на границе раздела фаз от концентрации ЦС и *n*-ДДМ. Видно существенное влияние природы со-ПАВ на характер этой зависимости: если в присутствии ЦС при концентрации, равной 0.10-0.15 масс. % от массы стирола, скорость образования микроэмульсии составляет $40 \cdot 10^{-3}$ мл/мин, то в присутствии *n*-ДДМ – $5.0 \cdot 10^{-3}$ мл/мин.

Нормальный додецилмеркаптан при концентрации 0.2 – 0.3 масс. % от массы стирола в некоторой степени даже подавляет рост слоя микроэмульсии.

При использовании смеси ЦС (от 0.0 до 0.8 масс. % от массы стирола) и *n*-ДДМ (0.1 масс. % от массы стирола) наблюдается экстремальный характер этой зависимости, но максимальное значение скорости роста слоя

микрокапель примерно в 2 раза ниже, чем в случае использования только ЦС.

Полученные результаты можно объяснить тем, что, обладая поверхностно-активными свойствами, и ЦС и *n*-ДДМ принимают участие в формировании адсорбционного слоя на поверхности микрокапель мономера, и таким образом снижается их участие в массообмене между мономерной и водной фазами.

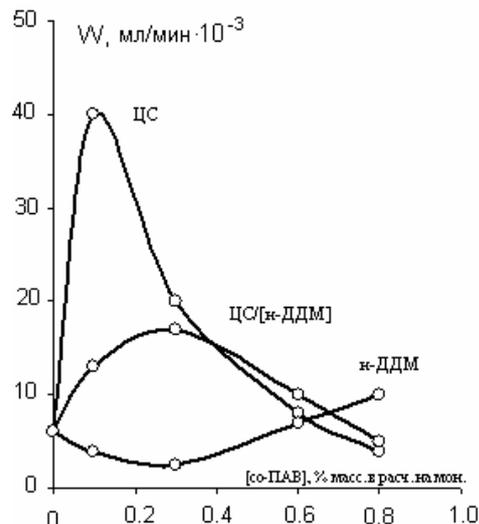


Рис. 2 Зависимость скорости роста слоя микроэмульсии на границе раздела «стирол-водный р-р ПАВ» в присутствии ЦС, *n*-ДДМ и смеси ЦС и *n*-ДДМ.

[ПАВ] – (КМ+ПК)-1.75 г/100 мл воды; [ЦС]:[*n*-ДДМ] – от (0.0:0.1) до (0.8:0.1).

Данные по скорости полимеризации стирола в рассматриваемых условиях и ММР полимеров, полученных при иницировании полимеризации в статической системе при различных концентрациях ЦС и *n*-ДДМ, представлены на рисунках 3 – 5, а также в табл. 1.

Было отмечено, что присутствие в системе ЦС или *n*-ДДМ скорость полимеризации стирола возрастает, но в случае использования ЦС она на 30 % выше.

Зависимость величины ММ полистиролов от концентрации ЦС в стироле носит экстремальный характер. Максимальное значение ММ, равное $1.8 \cdot 10^6$, наблюдается при содержании ЦС – 0.1 масс. % от массы стирола (рис. 3.).

При использовании смеси ЦС с *n*-ДДМ при постоянной концентрации *n*-ДДМ и переменной ЦС характер зависимости ММ от концентрации со-ПАВ изменяется: при концентрации ЦС – 0.1 масс. % от массы стирола, наблюдается минимальное значение ММ (массовое соотношение ЦС/*n*-ДДМ равно 1 : 1, рис. 3).

ММР полимеров приведены на рис. 4 и 5. Видно существенное различие ММР полимеров, полученных в присутствии смеси ЦС с *n*-ДДМ (табл. 1) от ММР полимеров, синтезированных только в присутствии ЦС, обусловленное существенно большим содержанием в полимере

низкомолекулярной фракции, что можно объяснить значительно большей концентрацией *n*-ДДМ в зоне реакции. Это, видимо, обусловлено тем, что ПАВ и ЦС, как более поверхностно-активные, вытесняют *n*-ДДМ с поверхности ПМЧ в зону реакции, тем самым повышая там концентрацию передатчика цепи.

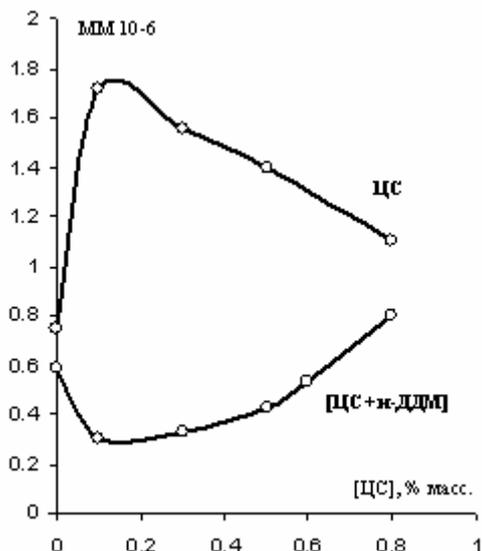


Рис. 3. Изменение молекулярных масс полистирола (M_n), образованного при полимеризации стирола в микроэмульсии, в статических условиях на границе раздела мономер - водный раствор КМ+ПК, при разной концентрации в стироле - ЦС и смеси ЦС с *n*-ДДМ в стироле. [ПАВ] – 1.75 г/100 мл воды; $[K_2S_2O_8]$ – 0.23 г/100 мл воды; [*n*-ДДМ] – 0.1 масс. % от массы стирола.

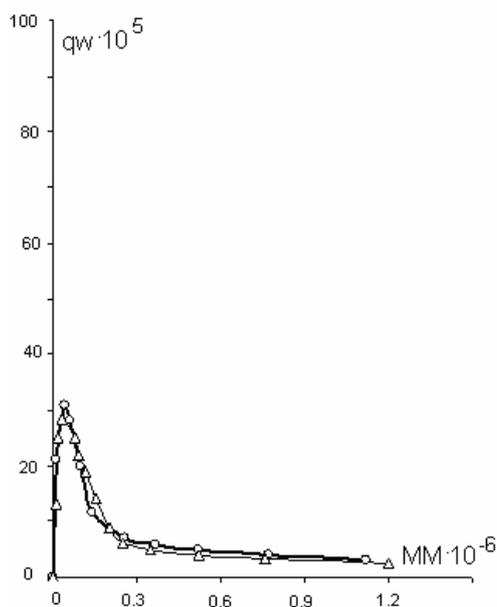


Рис. 4. ММР полистиролов, синтезированных при полимеризации стирола в микроэмульсиях, образующихся в статических условиях на границе раздела мономер - водный раствор ПАВ (КМ+ПК). “-----” – в отсутствие добавок; “———” – в присутствии в мономере ЦС – 0.1 масс. % от массы стирола. [ПАВ] – 1.75 г/100 мл воды; $[K_2S_2O_8]$ – 0.23 г/100 мл воды.

Представленные данные указывают на имеющее место взаимное влияние ПАВ и со-ПАВ (ЦС и *n*-ДДМ) при формировании межфазных слоёв ПМЧ.

Таким образом, полученные результаты однозначно указывают на необходимость учёта поверхностно-активных свойств со-ПАВ, что особенно важно, если их роль заключается и в процессе регулирования молекулярной массы полимеров (меркаптаны).

С другой стороны, эти экспериментальные данные показывают на то, что в формировании поверхностного слоя ПМЧ принимают участие все поверхностно-активные компоненты рецептуры полимеризационной системы.

Таким образом, проведенное исследование кинетики образования микроэмульсии стирола в присутствии цетилового спирта, нормального додецилмеркаптана и их смеси в условиях, приближенных к условиям полимеризации стирола в эмульсии, показало, что ЦС, *n*-ДДМ при прочих равных условиях по-разному влияют на интенсивность образования микрокапель на межфазной границе и скорость полимеризации.

Показано, что при полимеризации мономеров в присутствии передатчика цепи, додецилмеркаптана для регулирования ММ полимера необходимо использовать ПАВ с более поверхностно-активными свойствами, чем *n*-ДДМ, для исключения его участия в формировании поверхностного слоя ПМЧ.

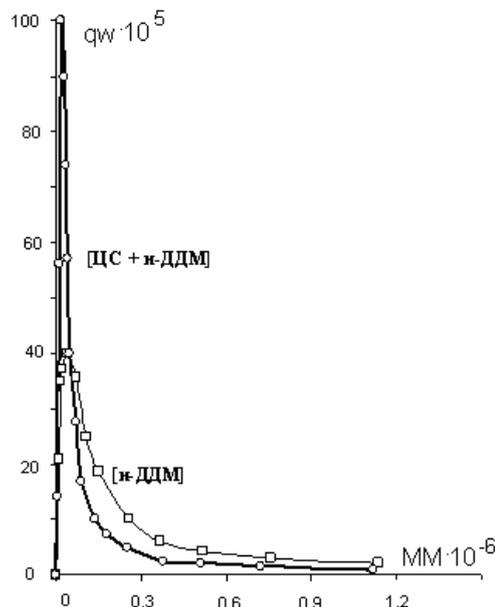


Рис. 5. ММР полистиролов, синтезированных при полимеризации стирола в микроэмульсиях, образующихся в статических условиях на границе раздела мономер - водный раствор ПАВ (КМ+ПК). “-----” – в присутствии в мономере *n*-ДДМ – 0.1 масс. % от массы стирола. “———” – в присутствии в мономере смеси со-ПАВ: (ЦС + *n*-ДДМ) – 1 : 1; [ПАВ] – 1.75 г/100 мл воды; $[K_2S_2O_8]$ – 0.23 г/100 мл воды.

Таблица. 1. Молекулярно-массовые параметры полистиролов, синтезированных при полимеризации стирола на границе раздела фаз мономер-водный раствор смеси ПАВ.

параметры	в отсутствие со-ПАВ	[ЦС] – 0.1 масс.% от массы стилола	[<i>n</i> -ДДМ] – 0.1 масс.% от массы стилола	[ЦС+ <i>n</i> -ДДМ] – 0.2 масс.% от массы стилола
M _w	745 748	1 360 215	615 000	638 667
M _n	80 414	101 162	103 000	32 539
M _w /M _n	9.27	13.45	5.99	19.63

ЛИТЕРАТУРА:

1. Кирютина О.П. Изучение начальной стадии гетерофазной полимеризации стирола: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 2008.
2. Вильсон-Политт. Полимеризация стирола в статических условиях: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Варшава, 2001. 24 с.
3. Грицкова И.А., Седакова Л.И., Мурадян Д.С., Синцаев Б.М., Павлов А.В., Праведников А.Н. Топохимия и массоперенос при эмульсионной полимеризации // Доклады АН СССР. 1978. Т. 243. № 2. С. 403–406.
4. Праведников А.Н., Симакова Г.А., Грицкова И.А., Прокопов Н.И. Образование ПАВ на границе раздела фаз в процессе эмульсионной полимеризации // Коллоидн. журн. 1985. Т. 47. № 1. С. 192–194.
5. Бахарванд Х., Капустина А.А., Гжива-Никсинская И., Оганесян А.А., Грицкова И.А., Нусс П.В., Измайлова В.И. Термодинамические и реологические характеристики межфазной границы раздела мономер/вода при полимеризации стирола в статических условиях, инициированной персульфатом калия // Коллоидн. журн. 1997. Т. 59. № 3. С. 299–303.
6. Яковлева И.М. Влияние условий приготовления эмульсий на их устойчивость в исходных системах и в процессе полимеризации: дис. ... канд. хим. наук. – М., 1983.
7. Бутарева С.В. Сополимеризация изопрена со стиролом при различном механизме образования полимерно-мономерных частиц: дис. ... канд. хим. наук. – М., 1988.
8. Вирасурия Г.С. Влияние природы и способа введения ПАВ и соПАВ на коллоидно-химические характеристики эмульсионной системы при полимеризации стирола в статических условиях: дис. ... канд. хим. наук. – М., 1985.