

РЕГУЛИРОВАНИЕ ТОПОХИМИИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ПОМОЩЬЮ СООТНОШЕНИЯ ФАЗ И РАЗМЕРОВ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ

А. А. ОГАНЕСЯН, А. В. ГУКАСЯН и Г. А. МАНУКЯН

Институт органической химии АН Армении, Ереван

Поступило 29 VI 1989

Выведено соотношение, позволяющее предсказывать топохимию элементарных актов полимеризации разных по своей растворимости в воде мономеров (стирол, хлоропрен, винилацетат). Выявлены условия, при которых эти мономеры полимеризуются по одинаковому топохимическому механизму.

Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 15.

Одним из путей выявления общих закономерностей эмульсионной полимеризации (ЭП) может являться подбор параметров, общих для разных по своим составам и начальным состояниям дисперсных систем мономер—вода и установление связи между этими параметрами и топологией ЭП в каждой конкретно выбранной системе.

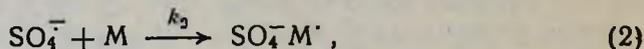
В качестве таких параметров в настоящей работе выбраны соотношение объемов фаз и размер частиц дисперсной фазы.

При ЭП скорость термического распада $K_2S_2O_8$ в объеме водной фазы несравненно больше, чем в объеме или на поверхности капель мономера, т. к. неорганические соли практически не растворимы в мономерах и не обладают поверхностной активностью [1].

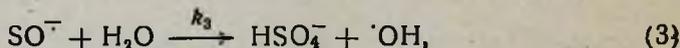
Термический распад инициатора в воде приводит к образованию ион-радикалов:



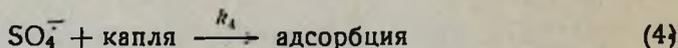
$SO_4^{\cdot -}$ ион-радикалы могут вступать, как минимум, в три конкурирующие реакции, инициировать полимеризацию в воде



вступать в реакцию с молекулой воды



адсорбироваться на поверхности капель мономера:



где k_2, k_3, k_4 — удельные скорости реакции, M — молекула мономера.

По данным работ [2, 3], при $50^\circ C$, $k_1 = 10^{-6} c^{-1}$ и в отсутствие других субстратов ион-радикалы взаимодействуют с водой по реакции (3).

Протекание реакции (2) экспериментально подтвердилось в работах [4, 5], согласно которым, при ЭП стирола в полимерных молекулах наряду с SO_4^- обнаруживаются также гидроксильные концевые группы. Эти результаты свидетельствуют о неконкурентоспособности реакции (3) с реакциями (1) и (2), чего и следовало ожидать, т. к. SO_4^- ион-радикал по своим адсорбционным способностям не должен отличаться от $S_2O_8^{2-}$. Однако после первого же акта присоединения SO_4^- или $HO\cdot$ радикалов к мономерной молекуле ситуация резко меняется, т. к. адсорбция радикалов $SO_4^-M\cdot$ или $HO\cdot M\cdot$ на поверхности капле мономера будет сопровождаться уменьшением межфазной свободной энергии, и скорость их адсорбции можно приравнять к частоте диффузионного столкновения этих радикалов с каплями мономера. Константы скоростей адсорбции $SO_4^-M\cdot$ и $HO\cdot M\cdot$ радикалов будут меньше, чем частота их столкновений с каплями (или другими частицами) в тех случаях, когда на поверхности капле мономера возникает электростатический потенциальный барьер, препятствующий адсорбции. Однако из литературных данных следует, что по крайней мере в безэмульгаторных системах и системах с низкой концентрацией ионных эмульгаторов (к ним можно добавить и эмульсии, стабилизированные неионными эмульгаторами) электростатический потенциал пренебрежимо мал [6] и олигомерные радикалы со скоростью диффузионного столкновения адсорбируются на поверхности капле мономера и латексных частиц.

Таким образом, в воде после первого акта присоединения мономерной молекулы к первичному радикалу константа адсорбции радикала на межфазной поверхности увеличивается на несколько порядков, и этот процесс может стать конкурентоспособным относительно реакции роста цепи в воде. Для установления этой конкуренции рассмотрим систему, состоящую из капле мономера, равномерно распределенных в водном растворе инициатора, насыщенном мономером.

Обозначим объемы мономера и воды соответственно V_m и V_w , радиус капле — r , соотношение объемов фаз вода/мономер — φ .

$$\varphi = \frac{V_w}{V_m} \quad (5)$$

Объем каждой капле равен $4/3\pi r^3$ и их число в единице объема системы будет равно:

$$N = \frac{3V_m}{(V_m + V_w) 4\pi r^3} = \frac{3}{4\pi r^3 (1 + \varphi)} \quad (6)$$

Кинетическая возможность реакции роста цепи в водном растворе мономера определяется с помощью соотношения:

$$m = k_p C_0 \tau, \quad (7)$$

где C_0 — растворимость мономера в воде при данном r , τ — время жизни радикала, m — число мономерных молекул, присоединившихся

к растущему радикалу за время τ . Нам необходимо найти условие, при котором за время, меньше чем τ , растущий радикал успевает адсорбироваться на поверхности капель мономера.

Скорость адсорбции радикала на поверхности капель равна:

$$Z = 4\pi\bar{r}DN, \quad (8)$$

где r — приведенный радиус капель мономера и растущего радикала ($\bar{r} = r$), а D — сумма их коэффициентов диффузии.

Скорость роста радикала равна:

$$W_p = k_p C_0 \quad (9)$$

Подставляя значение N из (6) в (8) и разделив (8) на (9), получим:

$$\theta = \frac{Z}{W_p} = \frac{3D}{k_p C_0 r^2 (1 + \varphi)} \quad (10)$$

θ количественно связывает параметры, определяющие коллоидное состояние системы (φ , r) и кинетическую возможность роста цепи в воде (k_p и C_0).

С помощью θ для каждого конкретного мономера (k_p и C_0) можно подобрать условия (φ и r), при которых полимеризация протекала бы по заданному топохимическому механизму. При $\theta \gg 1$ растущие радикалы на ранней стадии роста из воды перейдут в капли мономера, которые и будут являться основным местом превращения мономера. Когда $\theta \ll 1$, полимеризация будет протекать в водном растворе мономера.

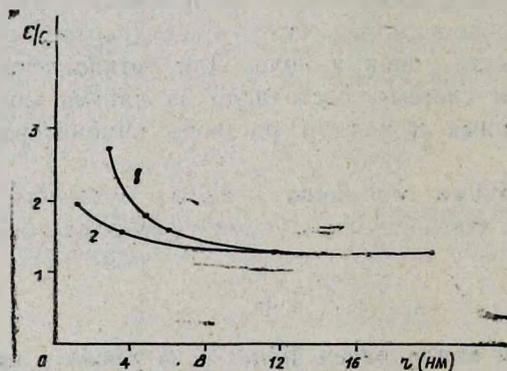


Рис. 1. Зависимость растворимости мономера в воде от радиуса капель мономера: 1 — стирол, 2 — винилацетат; C_0 и C_r — растворимости мономера в отсутствие и в присутствии мономерных капель, соответственно.

Очевидно, что как φ , так и r невозможно менять произвольно: нижним пределом φ можно считать $1/\varphi = 0,74$ [1], что и соответствует плотной упаковке капель одинаковых размеров, максимально: значение φ должно соответствовать растворимости мономера в воде. По этой причине в случае полимеризации ВА в смеси мономер/вода φ не может быть больше 33. Радиус капель при механическом пере-

мешивании может достигь 10^{-4} см [7, 8]. За нижний предел r в расчетах принят радиус набухшей мономером мицеллы ($r = 10$ нм) [8].

Зависимость C от r для ВА и стирола, построенная с помощью уравнения Кельвина, приведена на рис. 1. Из рисунка видно, что эта зависимость сказывается при радиусе частиц меньше 10 нм. Поэтому до тех пор, пока речь будет идти о частицах с размером больше 10 нм, C_0 можно считать независимой от r .

В табл. 1—3 приведены расчетные значения θ для разных значений φ и r для винилацетата, стирола и хлоропрена. В расчетах использовались литературные значения k_p , C_0 и D .

Стирол — $k_p = 380$ дм³/моль·с., $C_0 = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ [6],
 хлоропрен — $k_p = 423$ дм³/моль·с [9], $C_0 = 10^{-2}$ моль/дм³ [10],
 ВА — $k_p = 1860$ дм³/моль·с, $C_0 = 0,3$ моль/дм³ [11],
 $D = 10^{-8}$ дм²/с [6, 12],

Таблица 1
 Зависимость θ от φ при различных значениях r
 Стирол $\theta = 2 \cdot 10^{-6}/r^2 (\varphi + 1)$

$\varphi \backslash r$	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}
100	$2 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^3$	2	0,02
50	$4 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^3$	4	0,04
2	$6,6 \cdot 10^6$	$6,6 \cdot 10^3$	66	0,66

Таблица 2
 Винилацетат $\theta = 5,3 \cdot 10^{-9}/r^2 (\varphi + 1)$

$\varphi \backslash r$	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}
30	$1,7 \cdot 10^3$	1,7	0,017
2	$1,75 \cdot 10^3$	1,75	0,175

Таблица 3
 Хлоропрен $\theta = 7 \cdot 10^{-7}/r^2 (\varphi + 1)$

$\varphi \backslash r$	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}
100	$7 \cdot 10^3$	70	0,7	$7 \cdot 10^{-3}$
50	$1,4 \cdot 10^4$	140	1,4	$1,4 \cdot 10^{-2}$
2	$2,3 \cdot 10^6$	$2,3 \cdot 10^3$	23	0,23

Как следует из табл. 1, при полимеризации стирола в дисперсиях мономер/вода вероятность реакции роста цепи в объеме водной фазы появляется при $r \gg 10^{-4}$ см, в остальных случаях независимо от φ радикалы, не успевая обрываться, будут адсорбироваться на поверхности капель мономера. В случае полимеризации ВА вероят-

ность реакции роста цепи в воде сильно возрастает, когда радиус частиц становится больше 10^{-5} см [табл. 2]. Из данных таблиц следует, что при радиусе частиц меньше чем 10^{-5} см, при любом соотношении фаз все три мономера полимеризуются по одинаковому топомическому механизму (в каплях мономера).

Для экспериментальной проверки соотношения (10) была проведена полимеризация ВА в водном растворе персульфата калия, содержащем за равочные безэмульгаторные полистирольные латексные частицы. Полимеризация проводилась при 50° , концентрации персульфата и ВА во всех опытах были одинаковы и соответственно равны 0,2 и 2% по воде. Диаметр затравочных латексных частиц был равен 200 нм, а сухой остаток составлял 0,58%. Из этих значений следует, что в начальной затравочной системе φ и θ имели следующие значения: $\varphi = 160$, $\theta = 3 \cdot 10^{-6} / 530 \cdot 10^{-10} \cdot 16 = 1/3$, т. е. растущий радикал, присоединив в среднем 3 молекулы мономера, будет адсорбироваться на поверхности затравочных частиц.

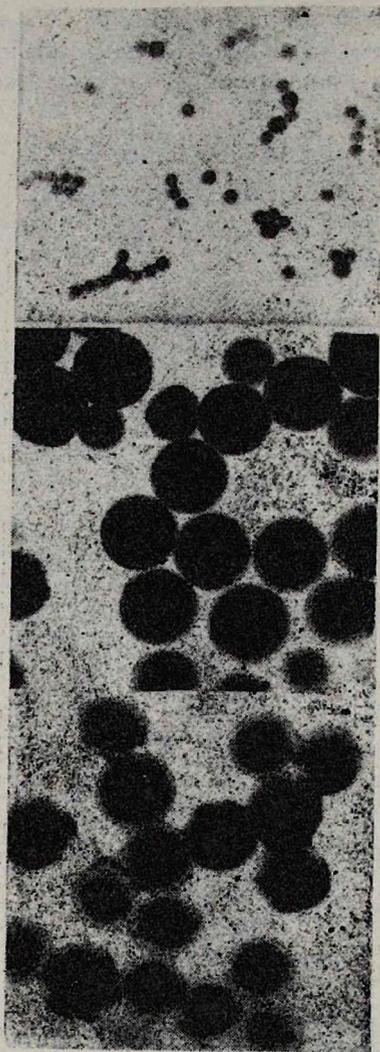


Рис 2 Электронно-микроскопические снимки безэмульгаторных латексов, полученных при: 1 — водной полимеризации ВА; 2 — безэмульгаторной полимеризации стирола (время полимеризации 4 ч); полимеризация в ацетате на полистирольных затравках конверсия (0%) ($\times 17000$).

Сравнение электронно-микроскопических снимков латексных частиц, полученных при полимеризации ВА в водном растворе персульфата калия в отсутствие мономерной фазы безэмульгаторной полимеризации стирола и затравочной полимеризации ВА (рис. 2), позволяет судить о том, что в последнем случае новые частицы ПВА в системе не образуются, это подтверждает справедливость приведенных расчетов.

Данные табл. 1—3 и результаты проведенного опыта находятся в согласии с предположением ряда авторов работ [13—15], согласно

которым, и в случае ЭП ВА реакция роста цепи с самой начальной стадии процесса протекает в мелкодисперсных частицах мономера. Данные таблиц показывают, что при полимеризации гидрофобных мономеров объем водной фазы не может являться зоной протекания реакции роста и квадратичного обрыва цепи даже в крупнодисперсных системах мономер—вода.

ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՏՈՊՈՔԻՄԻԱՅԻ ԿԱՐԳԱՎՈՐՈՒՄԸ
ՅԱԶԵՐԻ ՀԱՐԱՔԵՐՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԴԻՍՊԵՐՍ ՄԱՍՆԻԿՆԵՐԻ
ՉԱՓԵՐԻ ՄԻՋՈՑՈՎ

Ա. Ա. ՀՈՎՀԱՆԵՍՅԱՆ, Ա. Վ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ և Գ. Ա. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ

Ստացվել է առնչություն, որը հնարավորություն է տալիս կանխագուշակել շրտւմ տարբեր լուծելիություն ունեցող մոնոմերների (ստիրոլ, քլորոպրեն, վինիլացետատ) պոլիմերման էլեմենտար ակտերի տոպոքիմիան: Գտնվել են այն պայմանները, որոնց դեպքում այդ մոնոմերները պոլիմերվում են միևնույն տոպոքիմիական մեխանիզմով:

CONTROL OF EMULSION POLYMERIZATION TOPOCHEMISTRY
BY PHASE AND DISPERSED PARTICLES SIZE RELATION

A. A. HOVHANESSIAN, A. V. GHUKASSIAN and G. A. MANUKIAN

A relation allowing to predict the topochemistry of elementary acts of polymerization of monomers (styrene, chloroprene, vinyl acetate) with different solubility in water, has been deduced. The conditions for polymerization of the monomers by identical topochemical mechanism have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Адамсон А. — Физическая химия поверхностей. М., Мир, 1979, 567 с.
2. Bartlett P. D., Cotman J. D. — J. Am. Chem. Soc., 1949, v. 71, № 5, p. 1419.
3. Kolthoff J. M., Miller S. K. — J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, № 7, p. 3055.
4. Palit S. R., Mandel B. M. — J. Macromol. Sci., 1968, Pt. A, № 2, v. 2, p. 225.
5. Hul H. J. van den, Vanderhoff J. W. — Brit. Polym. J., 1970, v. 7, № 1, p. 120.
6. Hansen F. K., Ugelstad J. — J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1978, v. 16, № 8, p. 1953.
7. Harkins W. D. — J. Am. Chem. Soc., 1947, v. 69, № 6, p. 1428.
8. Harkins W. D. — J. Polym. Sci., 1950, v. 5, № 2, p. 217.
9. Harbak F., Bezdek M., Hynkova V., Pelzbauer Z. — J. Polym. Sci., 1967, Pt. c 3, № 16, p. 1345.
10. Gerrens H. — In: Dechema Monographien. Frankfurt a/M., 1964, № 49, p. 346S.
11. Полимеризация виниловых мономеров/под ред. Д. Хема, М., Химия, 1973, 312 с.
12. Багдасарьян Х. С. — Теория радикальной полимеризации, М., Наука, 1966, 300 с.
13. Nomura M., Harada M., Eguchi W., Vagata S. — ACS Symposium. Sci., 24, Washington, 1976, p. 102.
14. Николаев А. Ф., Белгородская К. В., Романова О. С. — ЖПХ, 1971, т. 44, № 8, с. 1832.
15. Harriott P. — J. Polym. Sci., 1971, Pt. A-1, v. 9, № 4, p. 1153.