

К ВОПРОСУ О КИНЕТИКЕ И ТОПОХИМИИ БЕЗЭМУЛЬГАТОРНОЙ ДИСПЕРСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

И. А. АНДОР и И. ДРЕВЕНИ

Кафедра общей и физической химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед
(Поступило в редакцию 20 сентября 1978 г.)

Рассмотрены влияние интенсивности перемешивания, соотношения фаз мономер — вода и температуры на кинетику эмульсионной полимеризации стирола инициированной персульфатом калия, проведенной в отсутствие эмульгатора. На основании полученных кинетических данных и рассмотрения дисперсности образовавшихся полимерных частиц, обсуждается топочимия реакции в таких системах. Указано на необходимость учета гидродинамических факторов при изучении кинетики безэмульгаторных дисперсионных полимеризационных процессов.

Получение полимерных дисперсий, в системах не содержащих эмульгатора, все больше привлекает исследователей: во-первых потому, что при загрязнении полимерного продукта эмульгатором ухудшаются его оптические, диэлектрические и некоторые другие свойства; во-вторых, для многих мономеров образующиеся полимерные дисперсии обладают размерами трудно достигаемыми при обычных латексных или суспензионных процессах полимеризации. Авторы монографии [1] подробно рассмотрели результаты основных работ, проведенных в области изучения механизма безэмульгаторных полимеризационных процессов. Очевидно, что несмотря на значительный практический и теоретический интерес, который представляют безэмульгаторные процессы полимеризации, механизм образования и стабилизации частиц в таких системах остается невыясненным.

В имеющейся литературе большинство авторов рассматривает влияние концентрации инициатора, соотношения мономерной и водной фаз и, особенно, природы мономеров на процесс безэмульгаторной полимеризации [2—6]. Особое место занимают среди инициаторов безэмульгаторных полимеризаций персульфаты, в присутствии которых показана возможность получения устойчивых полимерных дисперсий из ряда мономеров и их смесей [7—11].

Весьма мало данных имеется в литературе относительно влияния гидродинамических условий осуществления дисперсной полимеризации на кинетику и механизм процесса [12—15]. Поэтому задачей данной работы явилось изучение влияния гидродинамических и некоторых других условий осуществления безэмульгаторной эмульсионной полимеризации стирола, инициированной персульфатом калия (ПСК) на кинетику полимеризации и дисперсность образующегося продукта, с целью получения сведений о кинетических и топочимических особенностях такого процесса.

Методика исследования

Технический стирол очищался от ингибитора (гидрохинона) путем промывания раствором гидроокиси натрия марки «ХЧ» до бесцветных промывных вод, затем отмывался дистиллированной водой до нейтральных промывных вод, высушивался над хлористым кальцием и четырехкратно перегонялся в вакууме при остаточном давлении 10—15 мм рт.ст. в атмосфере азота высокой чистоты при температуре 40—45 °С. Очищенный стирол имел следующие константы:

$$d_4^{20} = 0.906, n_D^{20} = 1.5468 \text{ и } T_{\text{кпл}}^{760} = 142.2 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Применяемый в качестве инициатора ПСК дважды перекристаллизовался, чистота, определенная иодометрически составляла 99,8%. Бензол марки «ЧДА», применялся при определении молекулярных весов полимеров, высушенный над металлическим натрием и дважды перегнанный. Полученные в опытах полимерные дисперсии выделялись центрифугированием. Для очистки растворяли сухой полимер в бензоле и переосаждали в избытке спирта, сушили в вакууме при 50 °С и использовали для определения молекулярного веса вискозиметрическим способом [16].

За кинетикой полимеризационного процесса в начальных стадиях следили dilatометрически с использованием магнитного перемешивания [17], расчет глубины полимеризации производили согласно работы [18]. Постоянство температуры при полимеризации и определении вязкости растворов полимеров обеспечивалось с помощью водяного ультратермостата с точностью $\pm 0,1^\circ$.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Выяснение вопроса о том, где происходит образование основной массы полимера при дисперсионной полимеризации мономера растворяющего свой полимер не представляет особых трудностей [19—21]. Очевидно, что при введении олеорастворимого красителя в мономер, в случае гранульной (суспензионной) полимеризации частицы полимера должны быть окрашены, а в случае же эмульсионной (латексной) полимеризации частицы должны быть бесцветными в своей основной массе.

Нами был применен маслорастворимый краситель «Судан III», который практически не растворяется в воде и мало чувствителен к действию инициатора. В dilatометр, содержащий воду с концентрацией ПСК равной 0,02 моль · л⁻¹ мы внесли стирол с растворенным красителем, при этом соотношение мономерной и водной фаз составляло 1:4 (т. е. кратность водной фазы было равно 4). После закрытия dilatометра проводили полимеризацию с магнитным перемешиванием со строгим соблюдением постоянства скорости перемешивания и геометрических параметров сосуда и мешалки при температуре 75 °С.

В системе без перемешивания в водной фазе очень медленно образовалась бесцветная дисперсия полистирола. Размеры образовавшихся частиц были относительно большими к концу процесса и основной интервал распределения по размеру был в пределах 2—5 μ . В мономерной фазе происходила термическая полимеризация стирола, полимер был ярко окрашен в красный цвет.

При проведении полимеризации в такой же системе с возрастающей интенсивностью перемешивания, очевиден был факт ускорения процесса полимеризации. Образующаяся полистирольная дисперсия во всех случаях была совершенно бесцветной и лишь небольшая доля полимера (5—10% по весу), образовавшая быстро оседающие крупные гранулы содержала в себе краситель. Большинство этих гранул было неправильной формы с явными признаками слипания из более мелких частиц. Из этой серии простых опытов следует, что при безэмульгаторной полимеризации стирола в присутствии ПСК процесс полимеризации происходит в частицах зародыши которых образуются в молекулярном водном растворе, затем мономер из капель путем изотермической перегонки через водную фазу переходит в эти зародыши, образуя мономерно-полимерные частицы в которых завершается образование полимера. Полистирольная дисперсия в наших опытах в зависимости от скорости перемешивания представляла собой практически устойчивую или частично седиментирующую суспензию.

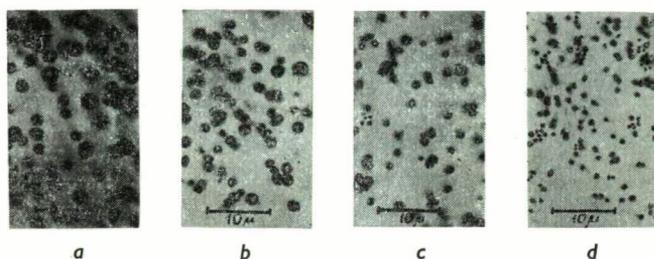


Рис. 1. Микрофотографии полистирольных дисперсий, полученных при разных скоростях перемешивания (г. р. м.): *a* — 0, *b* — 120, *c* — 240, *d* — 480.

Для выяснения влияния скорости перемешивания системы на дисперсность образующегося полистирола нами были проведены полимеризации при разных скоростях перемешивания до полной конверсии мономера в полимер и затем был проведен статистический микроскопический анализ размеров образовавшихся частиц. На рис. 1 представлены микрофото полистирольных частиц, полученных при разных скоростях перемешивания. Из полученных данных следует, что с увеличением скорости перемешивания уменьшаются средние размеры полистирольных частиц. Однако, необходимо отметить, что наблюдаемое уменьшение размеров частиц с возрастанием интенсивности перемешивания не столь само собой разумеющееся, как это проявляется, например, в гранульной полимеризации [22—24], поскольку полимеризация происходит не в каплях эмульсии мономера. Важно еще отметить, что полистирольные частицы правильной сферической формы и образующаяся дисперсия имеет узкое распределение по размеру.

С целью определения влияния интенсивности перемешивания полимеризационной системы на кинетику процесса мы dilatометрически следили за глубиной полимеризации в начальных стадиях. На рис. 2 представлена зависимость глубины превращения стирола от времени в начальный период реакции при разных скоростях перемешивания. На рис. 3 представлена зависимость стацио-

нарной скорости полимеризации стирола от скорости перемешивания. Из данных рис. 2 и 3 следует, что при безэмульгаторной полимеризации стирола реакция начинается без заметного индукционного периода, начальная и стационарная скорости полимеризации с возрастанием интенсивности перемешивания

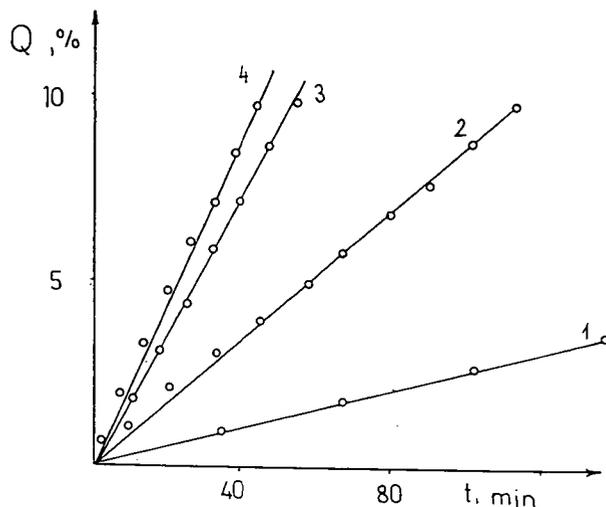


Рис. 2. Зависимость конверсии от времени при разных скоростях перемешивания в безэмульгаторной полимеризации стирола (г. р. м.): 1 — 0, 2 — 120, 3 — 1080, 4 — 360—720.

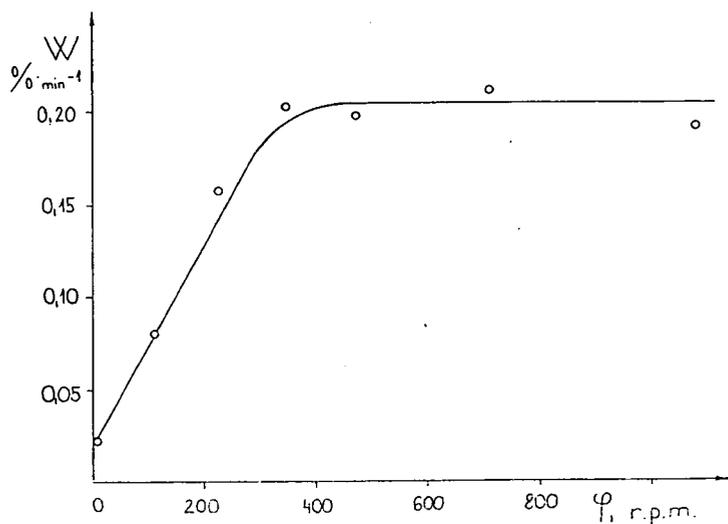


Рис. 3. Зависимость стационарной скорости полимеризации стирола от скорости перемешивания (г. р. м.) в безэмульгаторной эмульсионной полимеризации (конц. ПСК в водной фазе $0.004 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$).

сначала увеличиваются, затем, достигнув предела, остаются практически постоянными. При повышении концентрации ПСК на один десятичный порядок ($0,04 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) получена зависимость аналогичная представленным данным на рис. 3.

Полученную зависимость скорости полимеризации от интенсивности перемешивания легче всего было бы объяснить прохождением акта инициирования на поверхности каплей мономера, однако, такое объяснение противоречило бы механизму установленному по опытам с подкрашиванием мономера. Представляется более вероятным предположить, что с возрастающей интенсивностью перемешивания происходит процесс дробления каплей, сопровождающаяся увеличением фазового контакта мономер — вода. Это способствует увеличению скорости растворения и равномерного распределения мономера в водной фазе и, следовательно, протеканию процесса инициирования в водном растворе в котором вследствие термического распада ПСК, содержатся иницирующие полимеризацию свободные радикалы. Известно, однако, что с увеличением скорости перемешивания размеры каплей уменьшаются только до определенного предела и дальнейшее увеличение числа оборотов мешалки не влияет на средний размер эмульсионных каплей и на скорость перехода мономера в водную фазу. Полученные нами данные по скоростям безэмульгаторной полимеризации находятся в хорошем соответствии с этими представлениями и подтверждаются также величинами молекулярных весов полистиролов, полученных при разных интенсивностях перемешивания полимеризационных систем. Полистирол образовавшийся в дисперсии без перемешивания имел молекулярный вес 1250 тыс. С перемешиванием со скоростью $120 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ образовавшийся полимер имел мол. вес 370 тыс., а при достижении предельной скорости процесса (начиная от $360 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$) мол. вес имел значения близкие к 300 тыс.

При иницировании реакции в водной фазе, в условиях когда транспорт мономера к месту реакции не является лимитирующим, с увеличением относи-

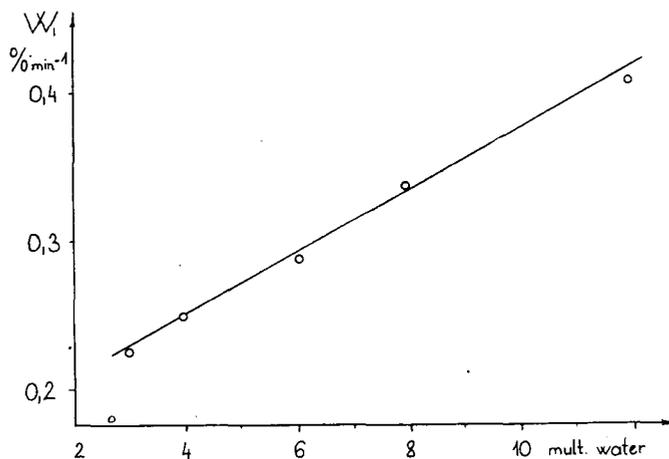


Рис. 4. Зависимость начальной скорости безэмульгаторной полимеризации стирола от кратности водной фазы (mult. water).

тельного количества воды, общая скорость полимеризации должна возрастать, а скорость отнесенная к единице объема водной фазы (удельная скорость) должна оставаться постоянной. На рис. 4 представлены данные полученные нами по начальным скоростям полимеризации отнесенным к единице объема водной фазы, концентрация ПСК в этих опытах составляла $0,02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Из приведенных на рис. 4 данных видно, что начальная удельная скорость полимеризации линейно растет с кратностью водной фазы. Однако, при более высоких степенях конверсии стационарная скорость полимеризации становится практически независимой от соотношения стирольной и водной фаз (см. рис. 5), что находится в хорошем согласии с общей теорией Смита-Юэрта [25] о механизме эмульсионной полимеризации и местах элементарных актов инициирования, роста и обрыва полимерных цепей.

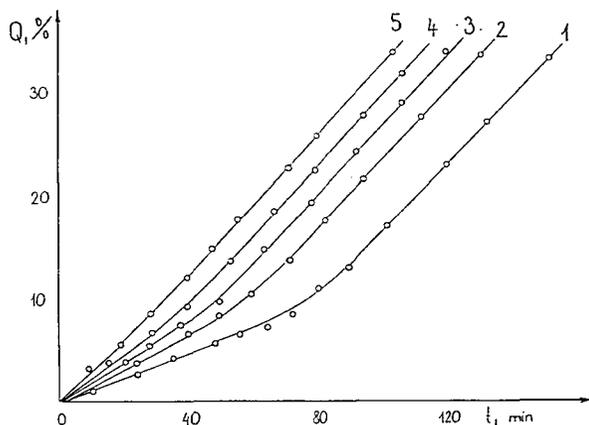


Рис. 5. Зависимость конверсии от времени при разных кратностях водной фазы в безэмульгаторной полимеризации стирола (mult. water): 1—3, 2—4, 3—6, 4—8, 5—12.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что в начальный период безэмульгаторного процесса происходит образование зародышей частиц в водной фазе, чему соответствует начальная скорость полимеризации. Естественно, общее число возникающих частиц и вместе с этим начальная скорость полимеризации будет возрастать с увеличением доли водной фазы в системе при равной концентрации инициатора в воде. Скорость полимеризации относительно единицы объема водной фазы должна бы оставаться постоянной, однако, вследствие изменений гидродинамических условий в системе при увеличении кратности водной фазы по отношению к мономеру, возрастает время жизни микрокапель, что способствует скорости растворения мономера в воде и образованию новых зародышей частиц. Этим объясняется увеличение начальной скорости полимеризации с возрастанием кратности водной фазы. Наблюдаемый эффект может быть поставлен в аналогию с влиянием добавок более полярных мономеров к стиролу [26].

Замечательно (как видно из данных рис. 1), что с увеличением скорости перемешивания уменьшаются средние размеры образующихся полимерных частиц, но при увеличении кратности водной фазы размеры частиц практически не меняются. Таким образом становится очевидной корреляция между стационарной скоростью полимеризации и размерами образующихся полимерных частиц.

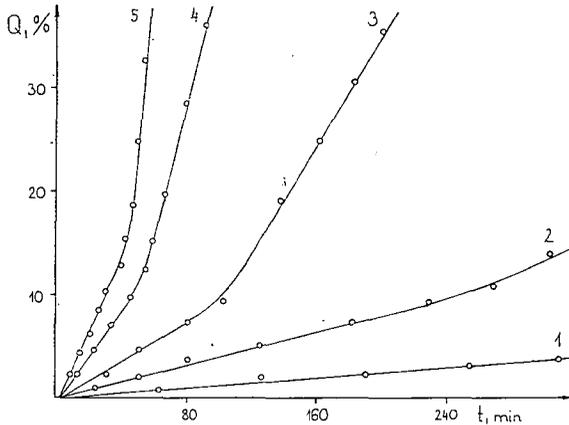


Рис. 6. Зависимость конверсии от времени при разных температурах проведения безэмульгаторной полимеризации стирола (°C): 1 — 45, 2 — 55, 3 — 65, 4 — 75, 5 — 85.

Как это видно из данных приведенных на рис. 6, при изменении температуры резко изменяются не только начальная, но и стационарная скорости безэмульгаторной полимеризации стирола. Это является, в первую очередь, следствием увеличения скорости возникновения свободных радикалов из инициатора, во вторую очередь, может быть следствием увеличения растворимости стирола в воде (что составляет повышение растворимости от $1,75 \cdot 10^{-2} \text{ г} \cdot 100 \text{ г}^{-1}$ при 45 °C до $8,25 \cdot 10^{-2}$ при 85 °C [27]). Данные рис. 7 показывают, что при повышении температуры значительно уменьшаются размеры образующихся полимерных частиц. В таблице представлены основные интервалы размеров полистирольных частиц, полученных при разных температурах проведения полимеризации. Из данных таблицы можно предположить, что распределение по размеру образующихся полимерных частиц определяется соотношением

Таблица

Основной интервал размеров полимерных частиц, полученных при разных температурах в безэмульгаторной полимеризации стирола

Температура, °C	45	55	65	75	85	95
Осн. интервал размеров, м	1—5	2—4	2.5—3	1—2.5	1—2	0.5—1.5

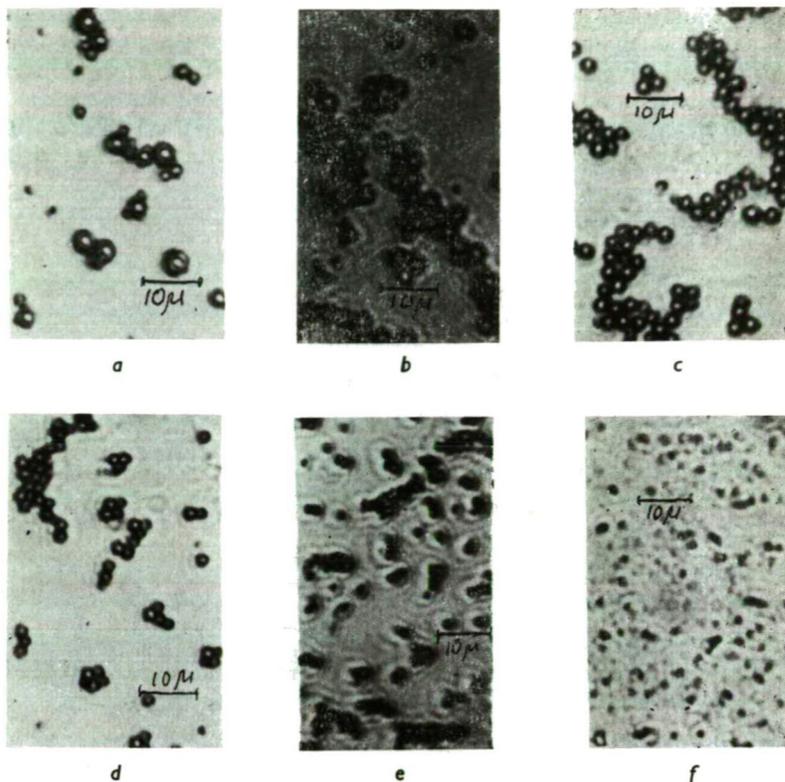


Рис. 7. Микрофотографии полистирольных дисперсий, полученных при разных температурах (°C): *a* — 45, *b* — 55, *c* — 65, *d* — 75, *e* — 85, *f* — 95.

скорости генерации инициирующих процесс полимеризации радикалов и скорости растворения мономера в водной фазе.

В работе [28] было показано, что скорость полимеризации этилакрилата в безэмульгаторной системе возрастает с увеличением конверсии. Авторы это явление объясняют тем, что в отсутствие эмульгатора реакция первоначально протекает в водном растворе, но по мере образования полимерной фазы перемещается в частицы, а при наличии эмульгатора она уже на ранних стадиях протекает в частицах. Полученные нами данные по безэмульгаторной полимеризации стирола находятся в хорошем соответствии с этими представлениями, на рис. 5 и 6 явно видны изломы на кинетических кривых, которые могут быть объяснены только вышеотмеченным явлением.

Факт увеличения размеров частиц по мере протекания полимеризации не вызывает сомнений [1]. Наши данные показывают, что имеется возможность воздействия на окончательные размеры полимерных частиц изменениями температуры и гидродинамических условий проведения полимеризации без эмульгатора.

Экспериментальные данные, полученные нами по влиянию гидродинамических условий осуществления процесса безэмульгаторной полимеризации на кинетику реакции, показывают на необходимость учета этого фактора при рассмотрении кинетических и топохимических особенностей таких процессов.

Литература

- [1] Елисеева, В. И., С. С. Иванчев, С. И. Кучанов, А. В. Лебедев: Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности, «Химия», Москва, 1976.
- [2] Fitch, R. M., M. B. Prenosil, K. J. Sprick: J. Polymer Sci. **27**, С 95 (1969).
- [3] Dunn, A. S., P. A. Taylor: Makromol. Chem. **83**, 207 (1965).
- [4] Willis, I. M.: Ind. Eng. Chem. **41**, 2272 (1949).
- [5] Хомиковский, П. М.: Успехи хим., **27**, 1025, (1958), **28**, 547 (1959).
- [6] Елисеева, В. И., Л. В. Козлов, С. С. Дрезельс: Докл. АН СССР **186**, 128 (1969).
- [7] Patsiga, R., L. M. Stannet: J. Phys. Chem. **64**, 801 (1960).
- [8] Елисеева, В. И., И. В. Назарова, С. А. Петрова: Коллоидн. ж. **30**, 37 (1968).
- [9] Лебедев, А. В., Н. А. Фермор, Ю. М. Яковлев: Тезисы докл. VI. Всесоюзной конф. коллоидн. хим., Воронеж, 1968, ст. 159.
- [10] Елисеева, В. И., И. В. Назарова, А. Б. Таубман: Докл. АН СССР **175**, 1082 (1967).
- [11] Sheetz, D. P.: J. Appl. Polymer Sci.: **9**, 3759 (1954).
- [12] Цветков, Н. С.: Вестник Львовского ун-та, 1963, вып. 6, сер. хим., ст. 13.
- [13] Thomas, W. M., E. H. Gleason, G. Mino: J. Polymer Sci. **24**, 43 (1957).
- [14] Рutowский, Б. Н., Г. С. Гончаров: Ж. прикл. хим. **26**, 434 (1953).
- [15] Роскин, Е. С.: Ж. прикл. хим. **32**, 676 (1959).
- [16] Шатеништейн, А. И. и др.: Практическое руководство по определению молекулярных весов полимеров, «Химия», Москва, 1964.
- [17] Пучин, В. А., Т. И. Юрженко: Зав. лаб. **21**, 205 (1955).
- [18] Баландина, К., К. Березан, А. Добромислова, Б. Догадкин: Изв. АН СССР, сер. хим. **423** (1936).
- [19] Рutowский, Б. Н., Г. С. Гончаров, Я. Г. Гончаров: Хим. пром. № 3, 75 (1949), № 4, 106 (1951).
- [20] Шевляков, А. С., К. С. Минскер: Коллоидн. ж. **20**, 237 (1958).
- [21] Теплов, Б. Ф., П. М. Хомиковский: Коллоидн. ж. **20**, 469 (1958).
- [22] Hopff, H., H. Lüssi, P. Gerspacher: Makromol. Chem. **78**, 24, 37 (1964).
- [23] Winslow, F. H., W. Matreyek: Ind. Eng. Chem. **43**, 1108 (1951).
- [24] Trommsdorf, E., C. E. Schildknecht: High Polymers, vol. 10, Intersci. Publ., New York—London, 1956, p. 69.
- [25] Smith, W. V., R. H. Ewart: J. Chem. Phys. **16**, 592 (1948).
- [26] Roe, Ch. P.: Ind. Eng. Chem.: **60**, 20 (1968).
- [27] Вацулик, П.: Химия мономеров, т. I, Иностран. лит., Москва, 1960, ст. 681.
- [28] Елисеева, В. И., С. А. Петрова: Высокомолекуляр. соед. **12**, А, 1621 (1970).

KINETICAL AND TOPOCHEMICAL PROBLEMS IN THE DISPERSION POLYMERIZATION OF STYRENE WITHOUT EMULSIFIER

J. A. Andor and I. Dreveni

The effect of stirring intensity, of the monomer-water phase ratio and of temperature were determined in the emulsion polymerization of styrene, initiated with $K_2S_2O_8$, without emulsifier. On the basis of the kinetic data and the interpretation of the size of polymer particles formed, the topochemistry of polymerization on such systems were discussed. The authors pointed to the necessity of taking into consideration the hydrodynamic parameters in the kinetic investigation of dispersion polymerization processes without emulsifier.