

УДК 547.538.141:541.182.421.43:542.952.6

РЕГУЛИРОВАНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ ПОЛИМЕРНЫХ СУСПЕНЗИЙ ПРИ ГЕТЕРОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

© 2000 г. **И. А. Грицкова***, **Г. Б. Адебайо***, **В. А. Каминский****,
И. Г. Крашенинникова*, **Е. С. Оболонкова*****

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

***Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова"*

103064 Москва, ул. Воронцово поле, 1,

****Институт синтетических полимерных материалов РАН*

117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 23.12.97 г.

Исследована гетерофазная полимеризация стирола, инициированная водо- и маслорастворимыми инициаторами в присутствии ди-п-толил-о-карбалкоксифенилкарбинола, нерастворимого в воде, в качестве стабилизатора частиц суспензии. Показано, что полимерные суспензии устойчивы в процессе синтеза и характеризуются узким распределением частиц по размеру, который можно варьировать в диапазоне от 0.08 до 1.2 мкм. Высказано предположение, что основным механизмом образования частиц является дробление капель мономера при инициировании полимеризации.

Регулирование размеров частиц при гетерофазной полимеризации гидрофобных мономеров особенно важно при получении полимерных дисперсий для использования в биотехнологии и медицине. В этом случае дисперсии должны быть устойчивы в процессе синтеза и при хранении, иметь частицы разного диаметра с узким распределением по размерам.

Традиционными и наиболее распространенными способами синтеза полимерных дисперсий являются эмульсионная и суспензионная полимеризация.

Долгое время было принято считать, что размер полимерно-мономерных частиц (ПМЧ), образующихся при эмульсионной полимеризации, не связан непосредственно с размерами капель мономера в исходной эмульсии, так как, согласно теоретическим представлениям Харкинса, Юрженко, Смита-Эварта, частицы образуются из мицелл эмульгатора, содержащих мономер, после попадания в них радикала [1–5].

Ширину распределения частиц по размерам связывали с длительностью начальной стадии полимеризации – стадии формирования ПМЧ.

Исследования последних лет показали [6–8], что ПМЧ могут образовываться не только из мицелл эмульгатора, но и из микрокапель мономера, возникающих в результате квазиспонтанного микроэмульгирования мономера на границе фаз и его дробления.

Было показано, что наиболее эффективное дробление мономера наблюдается при межфазном переносе поверхностно-активного вещества

(ПАВ), например, при его получении непосредственно на межфазной границе в результате химической реакции или при введении его в ту фазу эмульсии, в которой он менее растворим [8].

Следует отметить, что микроэмульсии, образующиеся в результате межфазного переноса ПАВ, лишь кинетически устойчивы и существенно отличаются от традиционно рассматриваемых термодинамически устойчивых микроэмульсий [9]. При этом размеры микрокапель мономера (≈ 0.2 мкм) превышают характерные размеры мицелл эмульгатора, но значительно уступают размерам капель, которые могут быть получены механическим дроблением мономера при соответствующем значении межфазного натяжения.

Хотя образовавшиеся в процессе межфазного переноса ПАВ (микроэмульгирования) микрокапли мономера оказываются термодинамически неустойчивыми, однако время их жизни достаточно для участия в формировании ПМЧ.

Эти данные позволили объяснить обычно наблюдаемое широкое распределение частиц полимерных суспензий по размерам формированием ПМЧ по разным механизмам и открыли возможность регулирования параметров распределения путем соответствующего выбора способа образования ПМЧ. Например, для того, чтобы формирование ПМЧ происходило только из микрокапель мономера и распределение частиц по размеру было узким, достаточно получить исходные эмульсии мономера, содержащие большую объемную долю микрокапель, и инициировать в них полимеризацию [7–10].

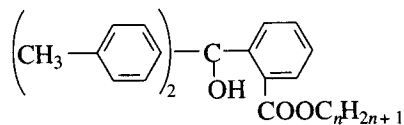
Непосредственно из капель мономера исходной эмульсии образуются частицы полимерной дисперсии и при суспензионной полимеризации мономеров [1, 7]. Для стабилизации капель мономера, а затем и частиц полимерной суспензии в этом случае обычно используют водорастворимые полимерные ПАВ (желатин, крахмал, карбоксиметилцеллюлозу, поливиниловый спирт и т.д.), которые, как правило, характеризуются невысокой поверхностной активностью. Низкие концентрации ПАВ и их невысокая поверхностная активность являются причиной неустойчивости ПМЧ, их коалесценции на начальной стадии полимеризации, образования полимерной суспензии с широким распределением частиц (иногда несферической формы) по размерам.

Повышение концентрации ПАВ приводит к увеличению устойчивости ПМЧ, однако в водной фазе появляются клубки молекул полимерного стабилизатора, которые набухают мономером, захватывают радикалы из водной фазы и тоже превращаются в ПМЧ. Так как размер таких частиц мал (≈ 0.2 мкм), то в них протекает эмульсионная полимеризация, и в результате распределение частиц полимерной дисперсии по размерам становится очень широким. Таким образом, разнообразие возможных механизмов формирования ПМЧ, к тому же осложненных процессом коалесценции частиц на ранней стадии полимеризации, затрудняет регулирование их диаметра и ширины распределения по размерам. И только применение специальных приемов (постепенное дозирование мономера или полимеризация мономера на частицах затравочной суспензии) позволяет получать полимерные дисперсии с узким распределением частиц по размерам. Из вышесказанного следует, что синтез устойчивых полимерных суспензий с узким распределением частиц по размерам методом суспензионной полимеризации весьма проблематичен.

Можно представить ситуацию, когда только капли мономера являются источником формирования ПМЧ, а их устойчивость настолько высока, что исключает коалесценцию частиц на ранней стадии полимеризации. Такую ситуацию оказалось возможным реализовать при полимеризации виниловых мономеров в присутствии стабилизаторов, нерастворимых в воде, которые участвуют вместе с образующимся на поверхности частиц полимером в формировании межфазного слоя. Прочность межфазного слоя оказалась достаточной, чтобы удержать ПМЧ от коалесценции при низкой конверсии мономера и получить полимерные суспензии с узким распределением частиц по размерам [9, 10].

В данной работе представлены результаты изучения полимеризации стирола в присутствии

стабилизатора такого типа – ди-п-толил-о-карбалкоксифенилкарбинола (ДТК)



где $n = 10-24$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол марки “ч.”, стабилизированный 1% гидрохинона, отмывали от стабилизатора раствором щелочи, промывали водой до нейтральной реакции, сушили над прокаленным хлористым кальцием и перегоняли в вакууме. Отбирали фракцию, кипящую при $41^\circ\text{C}/16$ мм рт. ст.

Динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) – технический продукт, дважды перекристаллизовывали из метанола, сушили в вакууме до постоянного веса. Очищенное вещество имело температуру плавления 101°C .

Перекись бинзоила и перекись лаурила – технические продукты, дважды переосаждали метанолом из растворов в хлороформе и сушили в вакууме до постоянного веса. Очищенные вещества имели температуру плавления, соответственно, $106-108$ и $55-56^\circ\text{C}$.

Персульфат калия и гидропероксид изопропилциклогексилбензола (ГИЦИБ) марки “х. ч.”, применяли без дополнительной очистки.

Ди-п-толил-о-карбалкоксифенилкарбинол, полученный согласно ТУ 38.10368-86, и поливиниловый спирт (ПВС) с молекулярной массой 55000 применяли без дополнительной очистки.

В качестве растворителей использовали тетрагидрофуран (ТГФ), ацетон, диэтиловый эфир, метанол, этанол, хлороформ и толуол марки “ч. д. а.”, которые дополнительной очистке не подвергали.

Дисперсионной средой служила бидистиллированная вода.

Межфазное натяжение $\sigma_{1,2}$ измеряли при 25 и 70°C методом сталагмометрии при времени образования капли не более 20 с; точность измерения – 2%. Полученные результаты позволили рассчитать поверхностную активность G и предельную адсорбцию Γ_{max} стабилизатора ДТК.

Скорость полимеризации определяли дилатометрическим методом, точность измерения – 5%. Полимеризацию стирола проводили в отсутствие кислорода воздуха до полной конверсии мономера, варьируя в широком интервале объемное соотношение мономер : вода (от 1 : 200 до 1 : 2).

Средний диаметр частиц полистирольных суспензий определяли с помощью электронного микроскопа S-570 (“Hitachi”, Япония), D_s [11] и фотон-корреляционного спектрометра (“Malvern”,

Англия) D_f . Вторым методом позволяет измерить также степень полидисперсности и ζ -потенциал частиц.

Устойчивость полистирольных суспензий в растворах NaCl определяли, нанося на черное стекло 0.4 мл полимерной суспензии и добавляя растворы NaCl разной концентрации (в интервале значений 0.05–0.3 М, обычно используемом при проведении иммунохимических реакций). Определяли концентрацию NaCl, вызывающую визуально наблюдаемую коагуляцию частиц [3].

Устойчивость полистирольных суспензий к замораживанию определяли, погружая ампулы с суспензиями в дюар с различными охлаждающими смесями и визуально фиксируя образование коагулюма [3].

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии в ТГФ при 35°C на жидкостном хроматографе "Waters" с рефрактометрическим детектором и колонками, заполненными ультрастирогелями с размерами пор 10^3 и 10^5 Å. Хроматограммы обрабатывали на интеграторе "Date Module-730".

Характеристическую вязкость $[\eta]_{\text{хар}}$ растворов полистирола в толуоле измеряли с помощью вискозиметра Уббелодде при 25°C; молекулярную массу M_η рассчитывали по уравнению $[\eta]_{\text{хар}} = 1.34 \times 10^{-4} M_\eta^{0.71}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изотермы межфазного натяжения в системе стирольный раствор ДТК/вода приведены на рис. 1, а данные о поверхностной активности ДТК – в табл. 1. Эти результаты свидетельствуют о том, что ДТК представляет собой ПАВ, поверхностная активность, которого возрастает с увеличением температуры. Это означает, что ДТК можно использовать в качестве стабилизатора при синтезе полимерных суспензий методом гетерофазной полимеризации.

Результаты исследования кинетики гетерофазной полимеризации стирола при двух широко используемых для синтеза полимерных суспензий объемных соотношениях мономер/вода, равных 1 : 9 и 1 : 2, в присутствии инициатора – персульфата калия – приведены на рис. 2. Из зависимостей конверсия – время видно, что в начале полимеризации (в течение 100 и 180 мин соответственно), до ≈15%-ной конверсии скорость процесса не постоянна. Принято считать, что наличие такого участка на кривой конверсия – время характеризует стадию формирования ПМЧ [1–6].

После стадии образования ПМЧ полимеризация протекает с постоянной скоростью до высокой конверсии стирола (≈70%). Время полимери-

Таблица 1. Поверхностно-активные свойства ДТК

$T, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{1.2 \text{ min}}, \text{ мН/м}$	$\Gamma_{\text{max}} \times 10^6, \text{ моль/м}^2$	$G_2, \text{ мН} \cdot \text{ м}^2/\text{моль}$
20	18	3.2	18
70	18	5.0	25

зации до полной конверсии составляет соответственно 12 и 26 ч.

Общий вид кинетических кривых конверсия – время соответствует наблюдаемому при гетерофазной (эмульсионной, микросуспензионной и суспензионной) полимеризации.

Обращают на себя внимание узкое распределение частиц по диаметрам (рис. 3) и устойчивость реакционной системы в процессе полимеризации, хотя концентрация ДТК в расчете на мономер ниже, чем для обычно используемых ПАВ при гетерофазной полимеризации стирола. Эти данные позволяют предположить, что структура межфазного адсорбционного слоя, обеспечивающая устойчивость ПМЧ и препятствующая коалесценции частиц, формируется уже при низких конверсиях мономера.

Для того чтобы понять, каким образом происходит образование частиц при полимеризации стирола в присутствии ДТК, был изучен дисперсный состав исходной эмульсии и образующейся в процессе полимеризации дисперсии.

Было установлено (табл. 2), что исходная эмульсия содержит капли мономера с размерами в интервале 4–10 мкм. При иницировании поли-

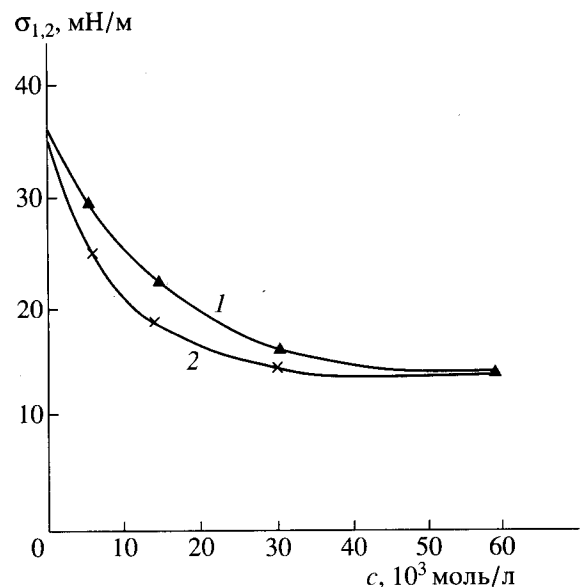


Рис. 1. Изотермы межфазного натяжения в системе стирольный раствор ДТК/вода при 25°C (1) и 70°C (2).

Таблица 2. Изменение средних размеров частиц с увеличением конверсии стирола. Условия полимеризации: концентрации $K_2S_2O_8$ и ДТК – 1 мас. % в расчете на стирол, объемное соотношение стирол/вода – 1 : 9, температура – 70 °С

Конверсия, %	Сухой остаток, г	D_f , мкм	D_z , мкм
0	–	4–10	
1.5	0.144	1.7	
5.5	0.513	0.251	0.430
10.5	0.96	0.32	0.440
15	1.4	0.308	0.440
21	1.9	0.276	
27	2.5	0.344	0.440
32	3.0	0.360	
40	3.9	0.360	
60	5.66	0.407	0.450
87	8.18	0.300	0.450
90	8.5	0.405	

меризации мономера, вследствие протекания химической реакции на границе фаз, происходит интенсивное дробление мономера и размер капель по данным электронной микроскопии уменьшается до 0.43 мкм (при 5.5%-ной конверсии).

Дробление капель мономера при иницировании полимеризации было подтверждено данными по размерам частиц суспензий, полученных при полимеризации стирола на границе фаз стирольный раствор ДТК/водный раствор персульфата калия. В этом случае полимеризация протекала в статических условиях и на границе фаз образовывалась полистирольная суспензия в виде белого

пояска. Суспензию осторожно отбирали и определяли размер частиц, средний диаметр которых после выдерживания этой системы при 70°C в течение 3.5 ч ($\approx 17\%$ -ная конверсия), составил 0.45 мкм, т.е. величину, практически равную наблюдаемой для полимерной суспензии, полученной при перемешивании в тех же условиях.

В процессе полимеризации, после стадии образования ПМЧ, диаметр частиц изменяется мало: от 0.43 мкм (при 10%-ной конверсии стирола) до 0.45 мкм (при 90%-ной конверсии) по данным электронной микроскопии и соответственно от 0.32 до 0.40 мкм по данным фотон-корреляционной спектроскопии, при этом сохраняется узкое распределение частиц по размерам. Полученные результаты позволяют думать, что в основном ПМЧ образуются из капель мономера.

Изменение молекулярной массы и ММР полимеров в ходе полимеризации показано в табл. 3. Видно, что при увеличении конверсии мономера до 100% молекулярная масса возрастает в 5–6 раз, достигая величины $M_w = 355 \times 10^3$. Следует отметить, что средние значения молекулярной массы полимеров, полученных при полимеризации стирола в статических условиях и при перемешивании, близки.

Эти результаты становятся понятными, если принять во внимание, что средние размеры частиц полистирольных суспензий, полученных при перемешивании и в статических условиях, близки и равны ≈ 0.45 мкм. В частицах такого размера содержится больше одного радикала в отличие от частиц, которые образуются при эмульсионной полимеризации (0.1–0.2 мкм и в них 1 радикал), поэтому величина молекулярной массы близка к наблюдаемой при суспензионной полимеризации стирола.

Таблица 3. Средние молекулярные массы и молекулярно-массовое распределение полимеров, полученных при полимеризации стирола в присутствии ДТК в качестве стабилизатора. [$K_2S_2O_8$]-[ДТК]–1 мас. % в расчете на стирол, температура – 70 °С, объемное соотношение мономер/вода – 1 : 9

№ п/п	Конверсия стирола, %	M_w	M_n	M_z	M_η	M_w/M_n
		$\times 10^{-3}$				
1	5	64	–	–	60	–
2	10	65	–	–	61	–
3	20	67	8	329	62	7.8
4	30	99.5	28	347	–	–
5	50	100	30	268	64	–
6	75	114	14	117	65	7.9
7	100	355	56	1000	326	6.3
Статические условия полимеризации (конверсия $\approx 95\%$)						
8	инициатор – $K_2S_2O_8$	418	69	134	269	7.0
9	инициатор – ДАК	346	54.6	876	279	6.3

Скорость полимеризации стирола прямо пропорциональна концентрации инициатора в степени 0.5, а молекулярная масса полимеров изменяется обратно пропорционально его концентрации в степени 0.5, как и следовало ожидать при радикальной полимеризации стирола, т.е. присутствие ДТК в мономерной фазе эмульсии не сказывается на кинетических закономерностях полимеризации.

Необходимо отметить, что все полученные полимерные суспензии обладали устойчивостью к NaCl (до 0.5 М) и изменению температуры (от 20 до -195°C); результаты этих экспериментов приведены в табл. 4.

Оказалось, что средние размеры частиц не зависят от концентрации инициатора при изменении ее в 40 раз, при этом полимерные суспензии характеризуются узким распределением частиц по размерам: содержание частиц диаметром 0.45 мкм составляет 95%, а диаметром 0.5 мкм – 5% (рис. 4).

Размеры частиц полимерных дисперсий практически не зависели и от концентрации ДТК при ее варьировании в интервале 0.25–4 мас. % в расчете на стирол; распределение частиц по размерам оставалось при этом узким (рис. 5). При всех концентрациях ДТК полимерные суспензии в процессе их синтеза были устойчивы.

Изменение объемного соотношения мономер/водная фаза привело к заметному изменению скорости полимеризации, молекулярной массы полимера и диаметра частиц суспензии. Как видно из результатов, приведенных на рис. 6 и в табл. 5, при низком содержании мономера в эмульсии, в интервале объемных соотношений мономер/вода 1 : 200–1 : 50, скорость полимеризации, диаметр частиц и молекулярная масса полимеров увеличиваются с повышением концентрации мономера в системе, средний диаметр частиц изменяется при этом в интервале 0.08–0.15 мкм. Повышение концентрации мономера в эмульсии до 10% и выше приводит к уменьшению скорости полимеризации (рис. 6), существенному увеличению диаметра частиц и повышению молекулярной массы полимера. Возрастание диаметра частиц от 0.15 до 0.45 и далее до 1.2 мкм при объемном соотношении стирол/вода, равном 1 : 50, 1 : 9 и 1 : 2, является причиной того, что преимущества эмульсионной полимеризации, обусловленные тем, что в ПМЧ может существовать только один радикал, исчезают, и полимеризация протекает по суспензионному механизму. Этим объясняется уменьшение скорости полимеризации и молекулярной массы полимеров.

Полимерные суспензии, полученные при всех исследованных объемных соотношениях стирол/вода, характеризуются узким распределением частиц по размерам.

Конверсия, %

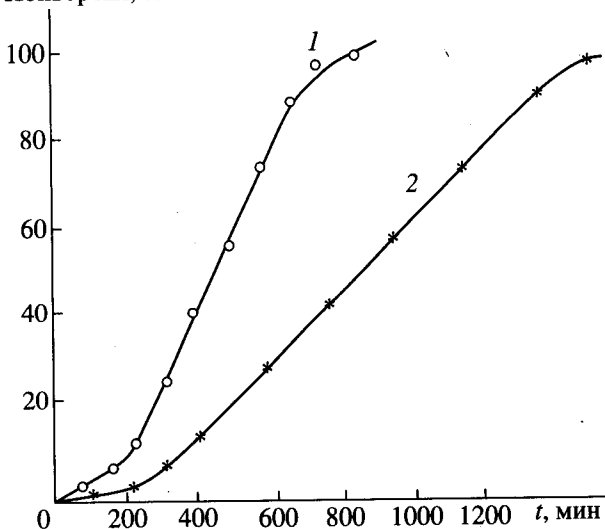


Рис. 2. Кривые конверсия – время, полученные при полимеризации стирола при $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = [\text{ДТК}] = 1.0$ мас. % в расчете на стирол. Температура 70°C . Объемное соотношение стирол/вода – 1 : 9 (1), 1 : 2 (2).

Известно, что полимерные суспензии, полученные в присутствии персульфата калия в качестве инициатора, характеризуются большей стабильностью в процессе синтеза, чем суспензии, полученные (при прочих равных условиях) с использованием в качестве инициатора пероксида бензоила или динитрила азоизомасляной кислоты. Повышение устойчивости суспензий объясняется стабилизацией частиц за счет электростатического фактора, обусловленного появлением заряда на поверхности частиц в результате выхода на границу фаз концевых сульфогрупп полимерных цепей – фрагментов молекул инициатора, об этом свидетельствуют значения ζ -потенциала приведенные в табл. 5.

Полистирольные суспензии, полученные в присутствии ДТК, используют в иммунохимических

Таблица 4. Агрегативная устойчивость полистирольной суспензии, полученной при различных концентрациях персульфата калия

Концентрация $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, мас. % в расчете на стирол	Концентрация NaCl, не вызывающая агрегацию, М	Двухкратное замораживание	Хранение в течение 3 мес при комнатной температуре
4	0.3–0.5	Устойчива	Устойчива
2	0.3	»	»
1	0.3	»	»
0.5	0.2	»	»
0.2	0.2	»	»

(а)

(б)

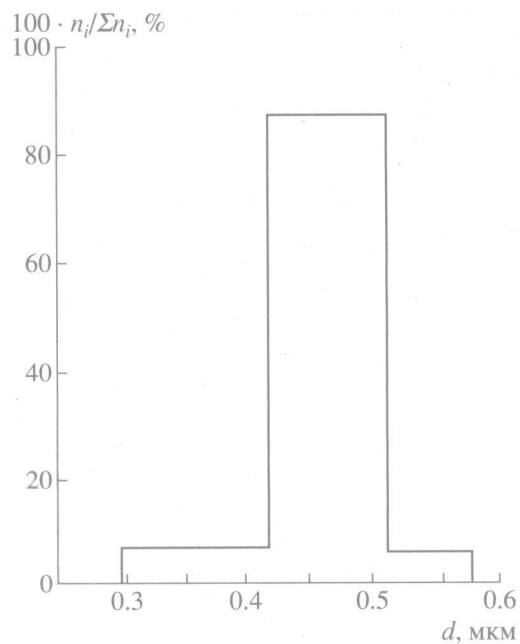
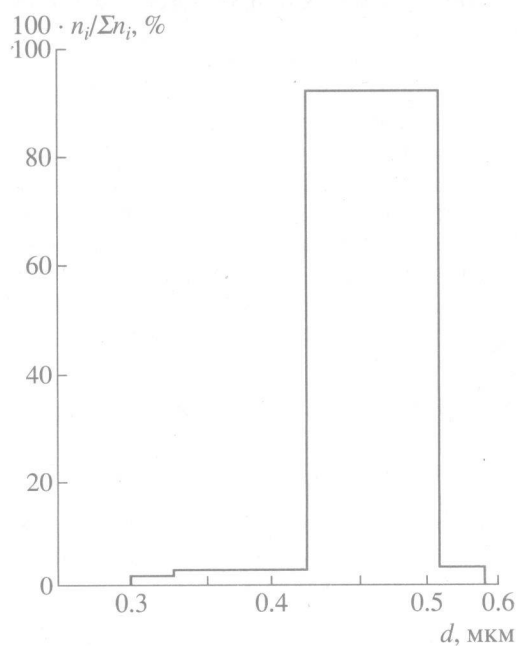
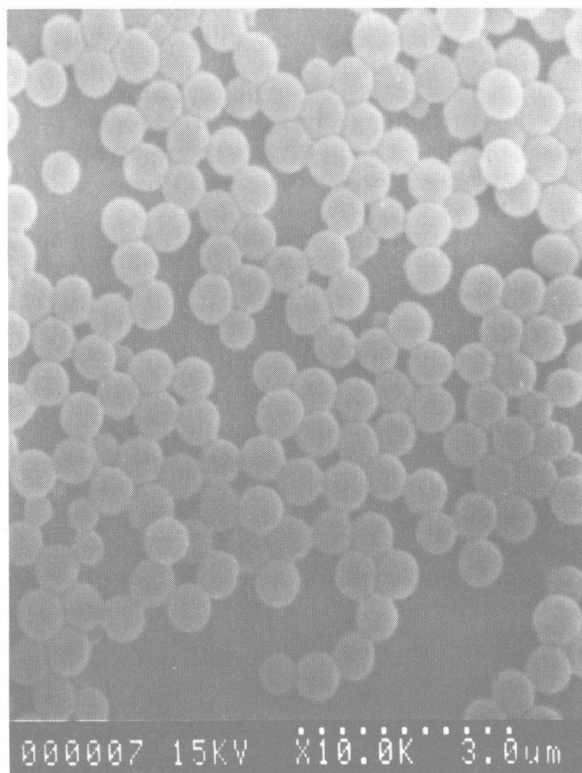
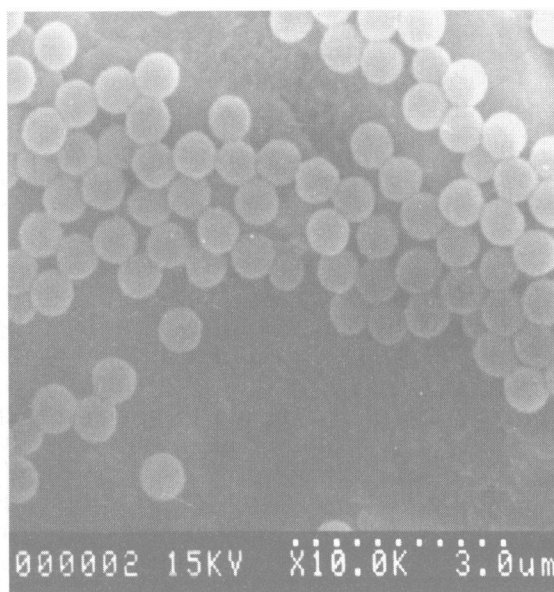


Рис. 3. Электронные микрофотографии частиц, полученных при конверсии стирола 10% (а) и 99.8% (б), и соответствующие гистограммы распределения частиц по размерам. Объемное соотношение стирол/вода – 1 : 9, $T = 70^\circ\text{C}$; $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = [\text{ДТК}] = 1.0$ мас. % в расчете на стирол.

исследованиях, которые проводятся в средах с различным значением рН (в интервале 2–9). Было показано, что полистирольные суспензии в этом интервале рН устойчивы, причем в интервале рН 2–6 величина ζ -потенциала увеличивается примерно

в 2 раза, при рН 6–7 мало изменяется, а при рН 8–8.5 снова резко возрастает.

Таким образом, обобщая приведенные выше результаты, можно сделать вывод о том, что при полимеризации стирола, инициированной пер-

Таблица 5. Влияние условий проведения полимеризации на свойства полистирольных суспензий

[K ₂ S ₂ O ₈], мас. % в расчете на стирол	[ДТК] мас. % в расчете на стирол	Соотношение стирол/вода	M _w × 10 ⁻³	M _n × 10 ⁻³	Средний диаметр D ₃ , мкм	ζ-потенциал, мВ
0.1	1.0	1 : 9	634	780	0.45	-43.8
0.3	1.0	1 : 9	493	412	0.45	-43.5
0.5	1.0	1 : 9	440	404	-	-68.74
1.0	1.0	1 : 9	355	372	0.45	-78.0
1.5	1.0	1 : 9	313	313	-	-80.0
2.0	1.0	1 : 9	242	208	0.45	-84.6
3.0	1.0	1 : 9	243	472	-	-78.7
4.0	1.0	1 : 9	233	172	0.45	-87.8
4.0	1.0	1 : 2	-	-	1.2	
4.0	1.0	1 : 6	-	-	0.6	
1.0	1.0	1 : 4	235	1680	0.8	
1.0	1.0	1 : 9	397	325	0.45	
1.0	1.0	1 : 50	220	208	0.15	
1.0	1.0	1 : 100	190	179	0.10	
1.0	1.0	1 : 200	147	190	0.08	
1.0	0.1	1 : 9	317	276	0.45	
1.0	0.5	1 : 9	531	337	0.45	
1.0	2.0	1 : 9	498	316	0.45	
1.0	3.0	1 : 9	547	368	0.45	
1.0	4.0	1 : 9	429	-	0.45	

сульфатом калия, в присутствии ДТК можно получить устойчивые полимерные суспензии с узким распределением частиц по размерам и диаметром в интервале 0.08–1.2 мкм. Регулировать диаметр частиц можно путем изменения объемного соотношения мономер/вода.

Отличительной особенностью этого процесса является то, что уже при малых значениях конверсии мономера ПМЧ имеют узкое распределение по размерам. Это свидетельствует о том, что факторы, обеспечивающие устойчивость дисперсии ПМЧ, реализуются уже в начале полимеризации. Можно полагать, что устойчивость этих частиц обеспечивается одновременно и электростатическим, и структурно-механическим факторами. Первый обусловлен выходом на межфазную поверхность концевых сульфогрупп полимерных цепей, второй – увеличением вязкости межфазного слоя в результате адсорбции молекул ДТК и образования полимера.

Необходимость наличия двух факторов устойчивости для исключения коалесценции ПМЧ, особенно на ранних стадиях полимеризации, была убедительно доказана результатами опытов по полимеризации стирола в присутствии инициаторов, не содержащих функциональных групп, при прочих равных условиях. В качестве инициаторов

применяли ДАК и ГИЦИБ при их одинаковой с K₂S₂O₈ концентрацией, равной 3.36 × 10⁻² моль/л.

Приведенные на рис. 7 микрофотографии частиц и гистограммы убедительно свидетельствуют о том, что полимерные суспензии с узким распределением частиц по размерам можно получить только в присутствии в качестве инициатора персульфата калия, т.е. при дополнительной стабилизации частиц ионогенными группами концевых полимерных цепей – фрагментами распада молекул инициатора.

Прочность межфазного слоя ПМЧ существенно зависит от времени его образования. С этой точки зрения особый интерес представляют результаты изучения влияния температуры полимеризации на диаметр частиц и их распределение по размерам. Из данных рис. 8 видно, как существенно отличается на кривых конверсия–время длительность участков, характеризующих стадию формирования ПМЧ: при 50°C она равна 430 мин, а при 80°C – 45–50 мин. Общее время полимеризации при 50°C составляет 40 ч, а при 80°C – 8 ч. При проведении полимеризации стирола при 50°C образуются полимерные суспензии с широким распределением частиц по размерам, диаметр частиц изменяется в интервале от 0.4 до 1.6 мкм; полимерные суспензии, полученные при 80°C, харак-

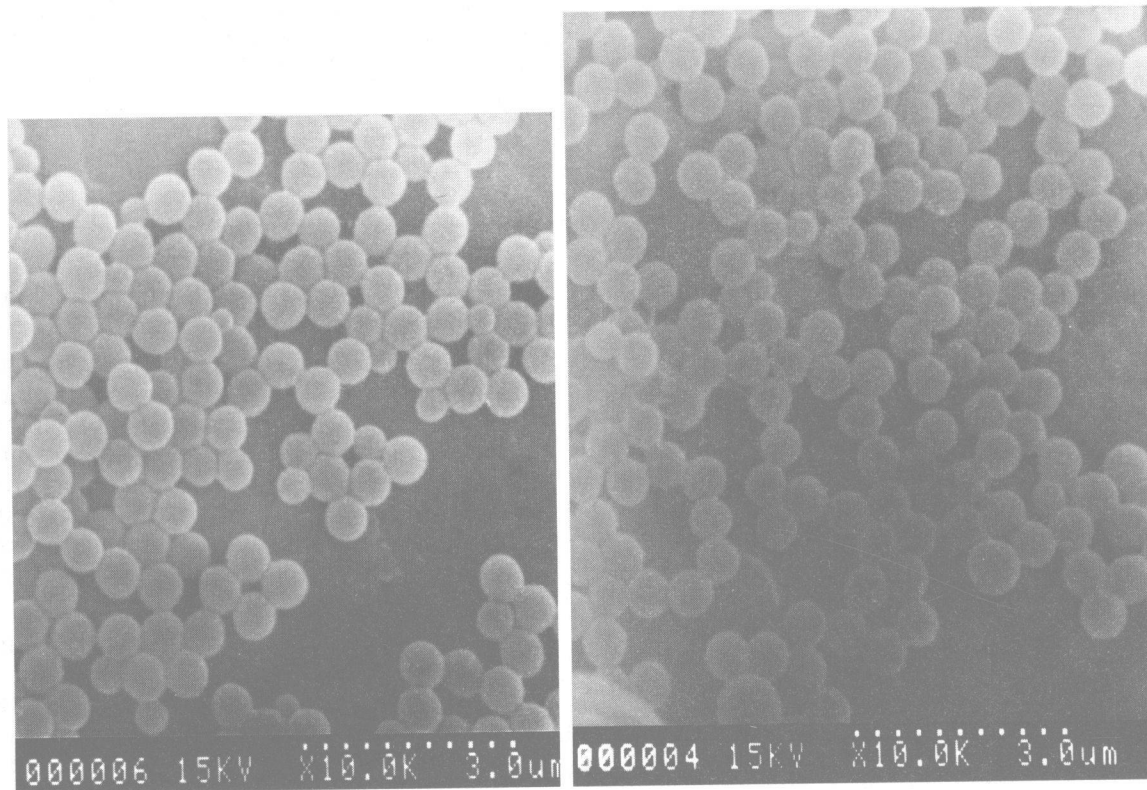
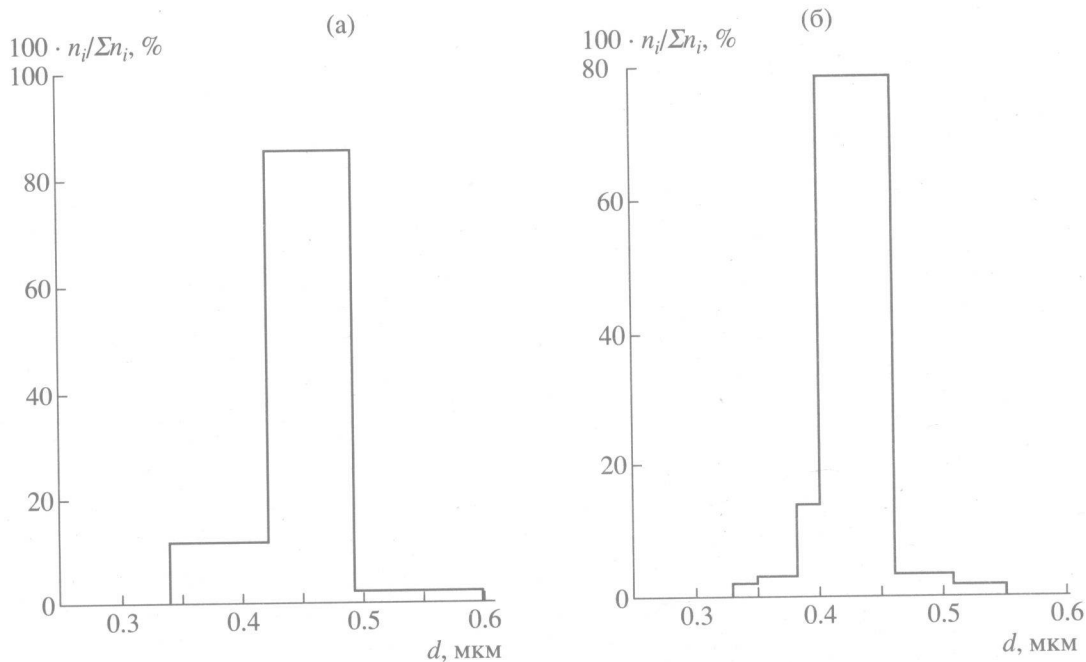


Рис. 4. Гистограммы распределения по размерам и электронные микрофотографии частиц, полученные при объемном соотношении стирол/вода – 1 : 9, $T = 70^\circ\text{C}$, $[\text{ДТК}] = 1.0 \%$; $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]$ равна: (а) – 0.5 и (б) – 1.5 мас. % в расчете на стирол.

теризуются узким распределением частиц по размерам и средним диаметром, равным 0.45 мкм. Можно предположить, что из-за медленной скорости образования полимера при низкой температуре формирование структуры межфазного ад-

сорбционного слоя, обеспечивающей реализацию обсуждавшихся выше факторов устойчивости ПМЧ, тоже протекает с невысокой скоростью и ПМЧ на начальной стадии процесса не устойчивы и коалесцируют. ПМЧ, полученные при тем-

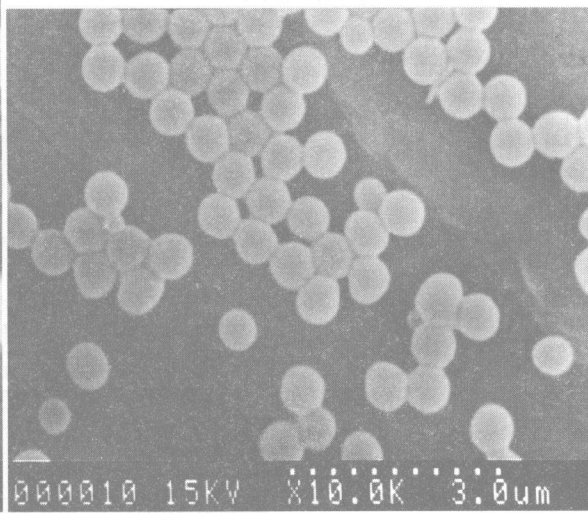
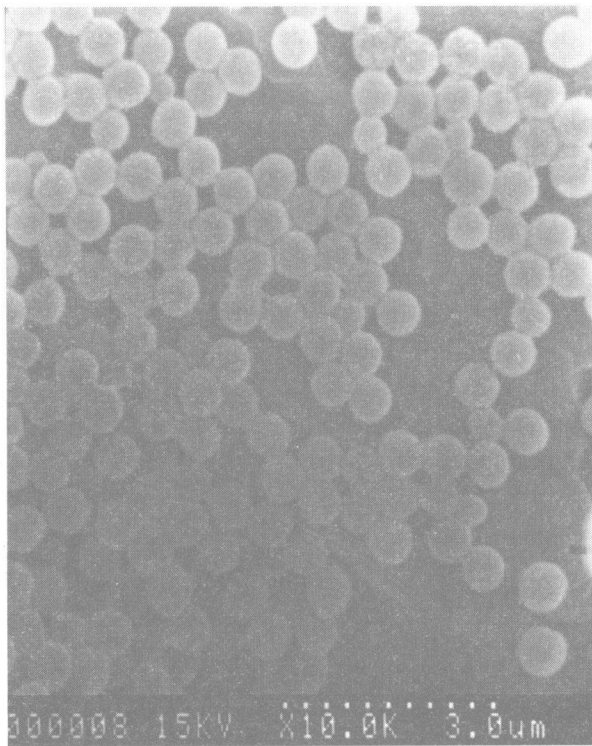
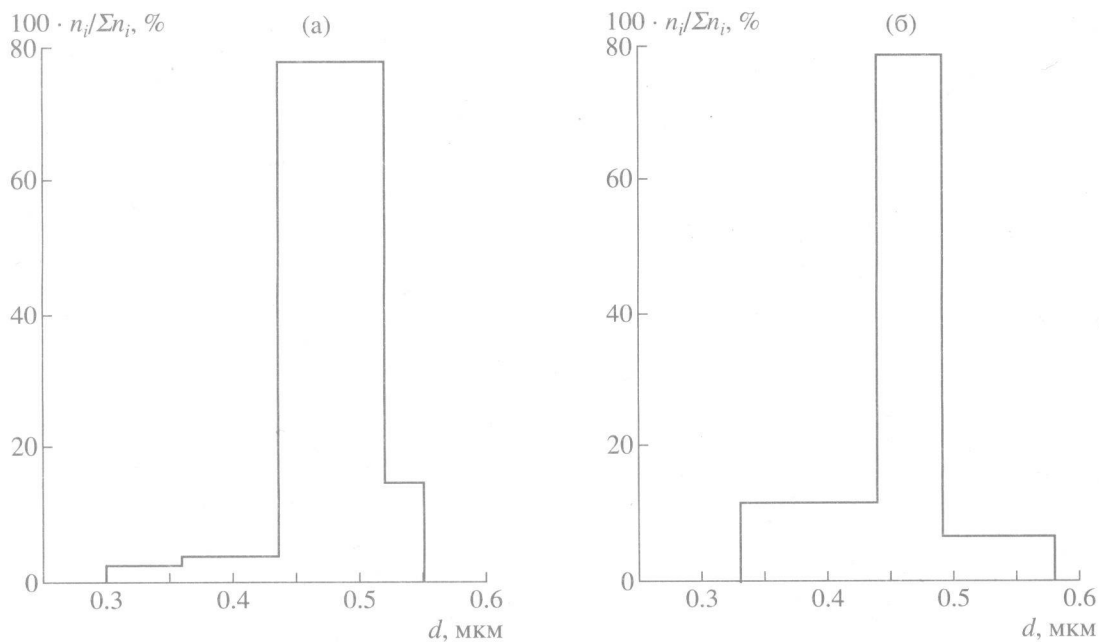


Рис. 5. Гистограммы распределения по размерам и электронные микрофотографии частиц, полученные при объемном соотношении стирол/вода – 1 : 9, $T = 70^\circ\text{C}$, $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 1$ мас. %; [ДТК] равна: (а) – 0.25 и (б) – 3.0 мас. % в расчете на стирол.

пературе 80°C , характеризуются высокой устойчивостью, вследствие как быстрого формирования прочного межфазного слоя (скорость образования на границе фаз полимера при 80°C много выше, чем при 50°C), так и реализации электростатического фактора устойчивости (выше подвижность полимерных цепей и концентрация их

концевых сульфогрупп больше из-за увеличения скорости распада инициатора и скорости реакции обрыва цепи).

Эти выводы были подтверждены данными по полимеризации стирола в присутствии ДТК при иницировании процесса в двух температурных режимах: при 50 и 80°C до конверсии 5% с прове-

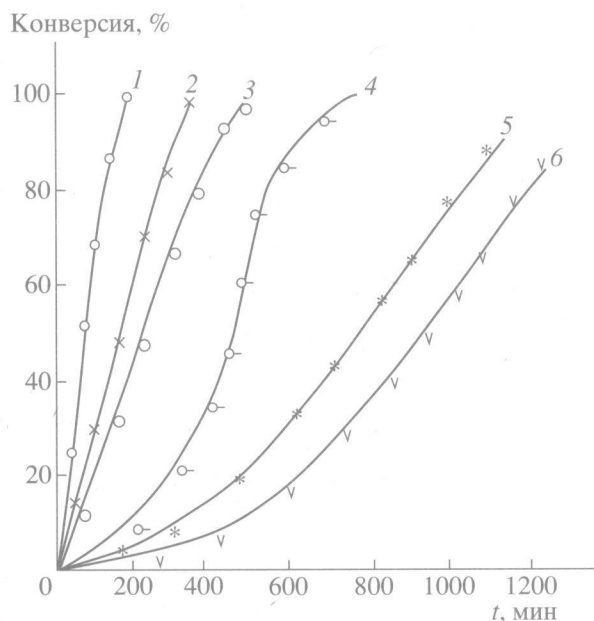


Рис. 6. Кривые конверсия – время, полученные при объемном соотношении стирол/вода равном: 1 – 1 : 50, 2 – 1 : 100, 3 – 1 : 200, 4 – 1 : 9, 5 – 1 : 4, 6 – 1 : 2. $[K_2S_2O_8] = [ДТК] = 1.0$ мас. % в расчете на стирол, $T = 70^\circ C$.

дением дальнейшей полимеризации соответственно при 80 и $50^\circ C$. И в том, и в другом случае были получены полимерные суспензии с узким распределением частиц по размерам, которые отличались только диаметром частиц. При иницировании полимеризации стирола при $50^\circ C$ диаметр частиц суспензии был больше, чем у полученных при проведении процесса при $80^\circ C$, что естественно, так как при $50^\circ C$ дробление капель мономера менее эффективно и их устойчивость ниже, чем при $80^\circ C$.

Обобщая приведенные выше результаты, можно констатировать возможность проведения гетерофазной полимеризации стирола в присутствии растворимого в мономере ПАВ–ДТК с получением суспензий с узким распределением частиц по размерам и диаметром частиц в интервале 0.08–1.2 мкм, устойчивых в процессе синтеза и при хранении. Основным механизмом образования частиц является дробление капель мономера вследствие понижения $\sigma_{1,2}$, перемешивания реакционной системы и иницирования полимеризации. Изменение диаметра частиц полимерной суспензии можно осуществить путем выбора объемного соотношения стирол/вода.

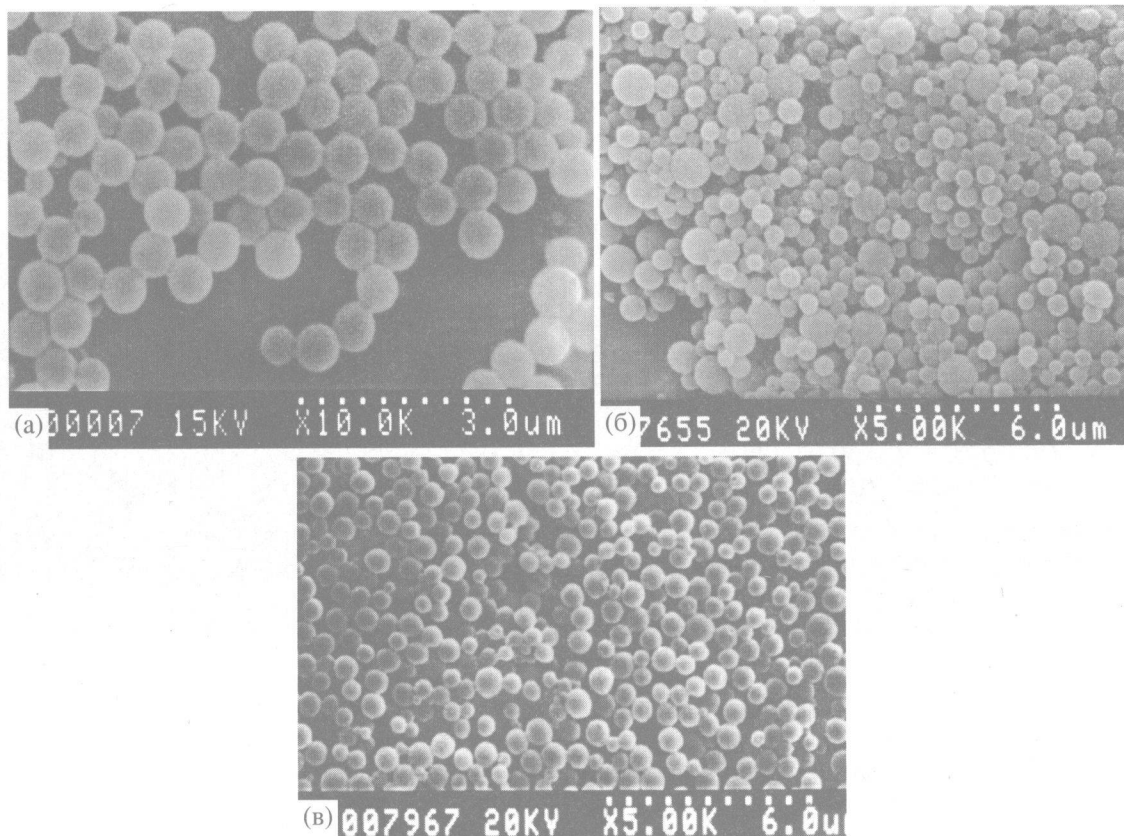


Рис. 7. Электронные микрофотографии частиц, полученных при полимеризации стирола, иницированной $K_2S_2O_8$ (а), ДАК (б), ГИЦИБ (в), при их одинаковой концентрации, равной 3.36×10^{-2} моль/л; $[ДТК] = 1$ мас. % в расчете на стирол, температура $70^\circ C$, объемное соотношение стирол/вода – 1 : 9.

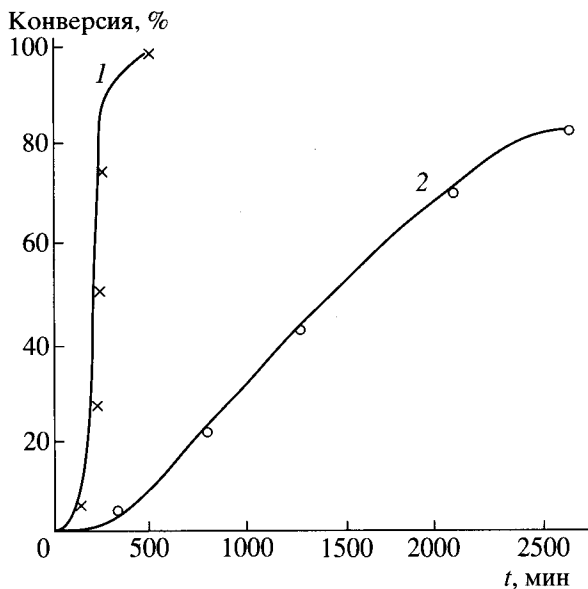


Рис. 8. Кривые конверсия – время, полученные при $[K_2S_2O_8] = [ДТК] = 1.0$ мас. % в расчете на стирол, объемном соотношении стирол/вода – 1 : 9 и температуре: 1 – 80°C, 2 – 50°C.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 96-03-32260).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Harkins W.D. // J. Amer. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 6. P. 1428.
2. Harkins W.D. // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. № 2. P. 217.
3. Юрженко А., Колечкова М. // ДАН СССР. 1945. Т. 47. С. 354.
4. Юрженко А.И., Гусяков В.П. // ДАН СССР. 1952. Т. 86. № 1. P. 129.
5. Smith W.V., Ewart R.H. // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. № 6. P. 592.
6. Грицкова И.А., Седакова Л.И., Мурадян Д.С. и др. // ДАН СССР. 1978. Т. 243. № 2. С. 403.
7. Грицкова И.А., Жданов А.А., Чирикова О.В., Щеголихина О.И. // ДАН СССР. 1994. Т. 334. № 1. С. 57.
8. Симакова Г.А., Каминский В.А., Грицкова И.А., Праведников А.Н. // ДАН СССР. 1984. Т. 276. № 1. С. 151.
9. Вассуф Х., Симакова Г.А., Любимская Р.А. и др. // Коллоидн. журн. 1991. Т. 53. № 6. С. 1020.
10. Грицкова И.А., Каминский В.А. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1516.
11. Лебедев А.В. Коллоидная химия синтетического каучука. Л.: Химия, 1976. С. 8.