

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСИЙ ПОЛИМЕРОВ И ПАВ

Учебно-методическое пособие

Составители:
В.Н. Вережников, О.В. Слепцова

Воронеж
Издательский дом ВГУ
2017

Лабораторная работа № 1

Синтез полистирольного латекса

Цель работы:

- 1) получить латекс полистирола методом эмульсионной полимеризации;
- 2) определить/рассчитать первичные характеристики латекса:
 - концентрацию полимера m (в г/л),
 - концентрацию эмульгатора в двух вариантах: (1) молярную концентрацию C_i (в моль/л); (2) удельное содержание эмульгатора S_i , т.е. количество эмульгатора, приходящееся на единицу массы полимера (в ммоль ПАВ/г полимера).

КРАТКАЯ ТЕОРИЯ

Эмульсионная полимеризация – способ проведения радикальной полимеризации в двухфазной многокомпонентной системе – эмульсии мономера в водной среде в присутствии поверхностно-активного вещества (ПАВ-эмульгатора), которое обеспечивает агрегативную устойчивость эмульсии и образующегося латекса.

С точки зрения коллоидной химии латекс – это коллоидный раствор полимера в водной дисперсионной среде (*гидрозоль* данного полимера).

Дисперсная фаза латекса – сферические частицы полимера (глобулы), несущие на своей поверхности адсорбционный слой эмульгатора.

Дисперсионная среда – водная фаза, представляющая собой молекулярно-дисперсный раствор ПАВ, в котором неадсорбированный («свободный») эмульгатор находится в равновесии с адсорбционными слоями ПАВ на поверхности глобул. Водная фаза обычно содержит и другие истинно растворимые компоненты (остатки инициатора, иногда неорганические соли, др.).

При синтезе латекса мономер (*углеводородную фазу*) эмульгируют в водном растворе ПАВ-эмульгатора (это *водная фаза*). Существенно, что содержание эмульгатора в водной фазе исходной эмульсии всегда выше, чем критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) данного ПАВ. Поэтому процесс эмульгирования сопровождается растворением некоторой части мономера в углеводородном ядре мицелл (*солюбилизацией* мономера).

В полученную эмульсию при повышенной температуре вводят *инициатор* – вещество, при термическом распаде которого образуются свободные радикалы, инициирующие полимеризацию. Полимеризация протекает в мицеллах, насыщенных солюбилизированным мономером. Расход мономера в этих своеобразных ультрамикрореакторах восполняется за счет диффу-

сивность перемешивания, и через воронку, которой снабжен реактор, постепенно (в течение ~15 мин) небольшими порциями введите мономер. Доведите температуру смеси до 70 °С, после чего в эмульсионную смесь медленно (**по каплям!**) в течение 2-3 минут введите раствор инициатора (персульфата). Начинается реакция полимеризации. Чтобы не допустить сильного разогревания реакционной смеси и не допустить выброса ее из реактора, необходимо поддерживать температуру не выше 80 °С. Это достигается путем отбора из бани горячей воды (сифонированием) и доливанием холодной. Процесс полимеризации проводят в течение 3-4 часов, чего достаточно для достижения практически 100%-ной конверсии мономера.

По окончании процесса латекс охлаждают до комнатной температуры и фильтруют через марлю или капроновую ткань для отделения коагулюма, который мог образоваться в ходе реакции. С помощью мерного цилиндра определите объем полученного латекса $V_{лат}$.

Далее находят (экспериментально или расчетным путем) некоторые первичные характеристики латекса, которые будут необходимы при выполнении последующих работ с полученным латексом.

4. Определение/расчет характеристик латекса

4.1. Определение концентрации полимера. Обычно концентрацию полимера m в латексе определяют *методом сухого остатка*, высушивая до постоянной массы определенный объем (или определенную массу) латекса. При этом пренебрегают массой сопутствующих полимеру нелетучих компонентов (эмульгатора, остатков инициатора, солей и др.). Более точное определение проводят путем полного выделения полимера из латекса путем коагуляции, вымораживанием или иным способом с последующей промывкой полимера и высушиванием. В данной работе концентрацию полимера m определяют по сухому остатку. Методику анализа см. в учебном пособии *Пояркова Т.Н., Никулин С.С. и др. «Практикум по коллоидной химии латексов», 2011, с. 17.* Результат выражают в (г/л).

4.2. Расчет концентрации эмульгатора в латексе

(1) Расчет *молярной концентрации* ПАВ в латексе C_i (моль/л) проводят, исходя из того, что известна масса ПАВ, введенного в водную фазу согласно рецептуре, известна молярная масса ПАВ, а также объем полученного латекса. Результат выражают в ммоль/л.

(2) *Удельное содержание* ПАВ в латексе S_i находят как отношение молярной концентрации эмульгатора в латексе и концентрации полимера в латексе. Результат выражают в ммоль ПАВ/г полимера.

Полученные результаты сводят в таблицу:

Дозировка компонентов (рецепт/загрузка)							
Стирол		Водная фаза		Эмульгатор		ПСК	
Рецепт, <i>мас.ч.</i>	Загруз- ка, <i>г</i>	Рецепт, <i>мас.ч.</i>	Загруз- ка, <i>г</i>	Рецепт, <i>мас.ч.</i>	Загруз- ка, <i>г</i>	Рецепт, <i>мас.ч.</i>	Загруз- ка, <i>г</i>

Характеристики латекса также представляют в виде таблицы:

Аналитические показатели				
рН	$V_{лат}, мл$	Концентрация полимера $t, г/л$	Молярная концентрация эмульгатора $C_i, ммоль/л$	Удельное содержание эмульгатора $S_i, ммоль ПАВ/г$ полимера

Полученный и охарактеризованный латекс поместите в сосуд, снабженный пластиковой пробкой и этикеткой, в которую внесите предусмотренные в ней данные.

Латекс сохраняют для выполнения с ним последующих лабораторных работ.

Программа коллоквиума к работе № 1

1. Компоненты эмульсионной полимеризации (ЭП). Классификация ПАВ-эмульгаторов по химическому строению, инициаторы («холодной» и «горячей» полимеризации), регуляторы молекулярной массы, стопперы.
2. Обратимые окислительно-восстановительные иницирующие системы (железо-трилон-ронгалитовая система).
3. Мицеллярная теория эмульсионной полимеризации Юрженко-Харкинса. Характеристика исходной эмульсионной системы. Три кинетических стадии ЭП.
4. Топохимия ЭП в зависимости от природы (растворимости) мономеров, природы эмульгатора. Роль адсорбционных слоев эмульгатора в процессе ЭП (С.С.Медведев).
5. Возможность зарождения частиц в каплях мономера. Ультрамикро-эмульгирование.

Литература

1. Вережников В.Н. Коллоидные дисперсии полимеров: учебное пособие для вузов / В.Н. Вережников, Е.А. Гринфельд. – Воронеж: Издательско-полиграфический центр Воронежского государственного университета, 2013. – 48 с.

2. Практикум по коллоидной химии латексов / Т.Н. Пояркова и др. – М.: Акад. Естествознания, 2011. – 123 с.

Дополнительная литература

3. Елисеева В.И. Полимерные дисперсии / В.И. Елисеева. – М.: Химия, 1980. – 295 с.

4. Кирпичников П.А. Химия и технология синтетического каучука / П.А. Кирпичников, Л.А. Аверко-Антонович, Ю.О. Аверко-Антонович. – Л.: Химия, 1987. – 424 с.

Лабораторная работа № 2

Определение коллоидно-химических характеристик эмульгатора по изотерме поверхностного натяжения

Цель работы:

Получить изотерму поверхностного натяжения коллоидного ПАВ-эмульгатора и найти значения его адсорбционных характеристик:

- поверхностную активность эмульгатора g ;
- величину KKM ;
- концентрацию насыщения адсорбционного слоя C_m ;
- рассчитать величину адсорбционного потенциала W ;
- предельную адсорбцию на поверхности раздела раствор/воздух Γ_∞ ;
- молекулярную площадку эмульгатора в насыщенном адсорбционном слое S_m .

КРАТКАЯ ТЕОРИЯ

Взаимосвязь между поверхностным натяжением и адсорбцией позволяет получить адсорбционные характеристики ПАВ на основе анализа кривых поверхностного натяжения. В случае коллоидных ПАВ эти кривые отражают также переход от истинных растворов к мицеллярным и позволяют найти критическую концентрацию мицеллообразования.

Типичная изотерма поверхностного натяжения коллоидного ПАВ в линейных (а) и полулогарифмических (б) координатах представлена на рис. 2.1. В области малых концентраций ПАВ величина σ резко уменьшается с концентрацией (см. рис. 2.1, а), после чего дальнейшее уменьшение σ замедляется. Начиная с некоторой концентрации C_k , поверхностное натяжение практически не изменяется, кривая идет почти параллельно оси абсцисс. Падающая ветвь кривой отражает процесс постепенного заполнения поверхностного слоя молекулами (ионами) ПАВ, так как выход молекул ПАВ из водной среды на поверхность раздела приводит к убыли поверхностной энергии Гиббса.

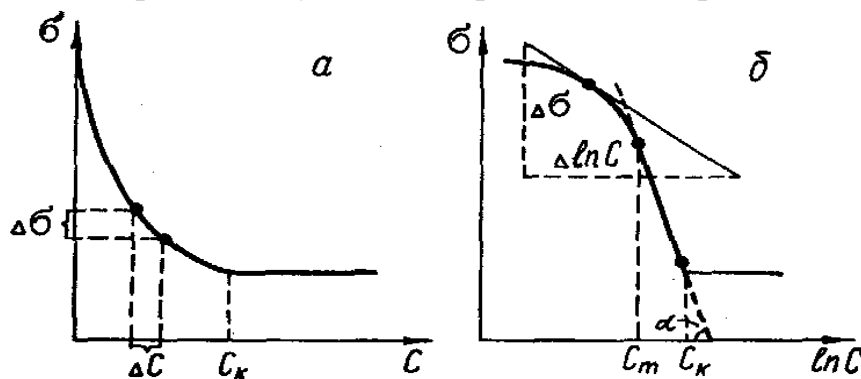


Рис. 2.1. Кривые $\sigma - C$ (а) и $\sigma - \ln C$ (б) коллоидного ПАВ-эмульгатора

При некоторой концентрации, близкой к C_k , достигается образование *полностью насыщенного мономолекулярного адсорбционного слоя*, при этом адсорбция достигает максимального (предельного) значения Γ_∞ . Дальнейшее прибавление ПАВ ведет к образованию мицелл в объеме раствора и уже практически не сказывается на величине поверхностного натяжения – концентрация молекулярно-дисперсного ПАВ остается постоянной и численно равной **ККМ**. Точка C_k на оси абсцисс соответствует критической концентрации мицеллообразования ($C_k = \text{ККМ}$).

Изотерма $\sigma - C$ позволяет определить *поверхностную активность* данного ПАВ (g) – величину, которая *количественно характеризует способность ПАВ снижать поверхностное натяжение вследствие положительной адсорбции на поверхности раздела фаз*. По Ребиндеру поверхностная активность определяется как *предельное значение отрицательной производной* $-\frac{d\sigma}{d \ln c}$ в области бесконечно разбавленных растворов:

$$g = \lim_{c \rightarrow 0} \left(-\frac{d\sigma}{dc} \right) \quad (2.1)$$

В соответствии с выражением (2.1) величина g имеет размерность Дж·м/моль.

Единица измерения поверхностной активности получила название *гиббс*.

Величину g можно определить графическим методом как тангенс угла наклона касательной при ($C = 0$) к изотерме $\sigma - C$, либо через коэффициенты уравнения *Шишковского*, описывающего эту изотерму:

$$\sigma = \sigma_0 - a \ln(1 + bC), \quad (2.2)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение растворителя; $a = RTA_\infty$, $b = K$; A_∞ – предельная адсорбция; K – константа адсорбционного равновесия. Дифференцируя уравнение (2.2) по концентрации, получим:

$$-\frac{d\sigma}{dC} = \frac{ab}{1+bC}.$$

При условии $C \rightarrow 0$ будем иметь $-\frac{d\sigma}{dC} = g = ab$ или $g = RTA_\infty K$, т.е. *величина поверхностной активности g численно равна произведению констант уравнения Шишковского*. (Произведение RTA_∞ – величина постоянная, информацию о поверхностной активности дает K – константа адсорбционного равновесия).

Для определения констант уравнения Шишковского приводят уравнение (2.2) к линейному виду. Для не слишком малых (средних) концентра-