

УДК 66.095.26 + 678.744

ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НИЗШИХ
АЛКИЛАКРИЛАТОВ*В. И. Елисева, Н. Г. Жаркова, А. В. Чубарова,
П. И. Зубов*

Из работ [1—3] и др. известно, что акрилатные латексы отличаются особо ценными свойствами в качестве основы покрытий. Однако они характеризуются недостаточной коллоидной стабильностью, что затрудняет их применение в этой области. По сравнению с каучуковыми акрилатные латексы более чувствительны к низким температурам и механическим воздействиям. При обычном для каучуковых латексов методе полимеризации, с одновременной загрузкой мономеров в реакционную смесь, в случае акриловых мономеров часто образуются коагулюмы в связи с недостаточной стабильностью системы [4].

Большинство исследований процесса эмульсионной полимеризации проведено на труднорастворимых в воде мономерах — стироле, изопрене, хлоропрене — при одновременной загрузке мономеров, т. е. при наличии эмульсии мономера в процессе синтеза латекса [5—16]. В этих работах в качестве модели растворимого в воде мономера исследовался метилметакрилат [5], растворяющийся в воде при 30° лишь в количестве 1,5%, тогда как растворимость метилакрилата, на основе которого часто получают пленкообразующие латексы, составляет при 20° 5,2% [17]*.

Коллоидная стабильность латексов обычно определяется степенью насыщенности полимерных частиц адсорбционным слоем эмульгатора [19—22] и увеличивается с повышением его концентрации в процессе синтеза. Как было установлено одним из авторов, увеличение дозировки ионогенного эмульгатора (некаля) при полимеризации метилакрилата или сополимеризации метилметакрилата с дивинилом свыше 1,5—2% от мономера приводит к увеличению образования коагулюма в процессе синтеза [4, 23]. Мы предполагали, что эта аномалия связана с значительной растворимостью в воде низших алкилакрилатов и полярностью образующихся полимерных цепей. В связи с этим процесс может протекать различно, в зависимости от содержания мономера в системе, т. е. от того, имеется ли в процессе синтеза эмульсия мономера и его насыщенный молекулярный раствор или же эмульсия мономера отсутствует, а концентрация его в растворе остается ниже насыщения.

В настоящей работе изучалась стабильность карбоксилсодержащих акрилатных латексов в зависимости от содержания мономера в реакционной системе в связи с кинетикой процесса полимеризации.

* Здесь не рассматриваются значительно растворимые в воде мономеры, в которых не набухают их полимеры (например, акрилонитрил) в связи со специфичностью их эмульсионной полимеризации [8].

Экспериментальная часть

Нами выяснились условия получения стабильных латексов сополимера метил-акрилат (МА) — бутилакрилат (БА) — акриловая кислота (АК) (8 : 2 : 0,3), имеющих практическое значение в качестве пленкообразователей. За характеристику стабильности системы принимали образование коагулюма в процессе синтеза.

В опытах сопоставлялись методы полимеризации при одновременной загрузке в реакционную смесь полного количества мономеров (в соотношении 1 : 1,5 к водной фазе) и при постепенной их дозировке в том же конечном соотношении. В первом случае полимеризация происходила при наличии в системе эмульсии мономера и постоянной концентрации насыщения мономера в водной фазе, а во втором — в отсутствие эмульсии мономера и при концентрации мономера в водной фазе ниже насыщения.

При проведении сопоставляемых опытов первоначальные концентрации инициатора и эмульгатора в водном растворе, а также температура полимеризации были одинаковы. В качестве инициатора использовали персульфат аммония ($c_{ин} = 6 \cdot 10^{-4} M$).

В качестве эмульгаторов в одном случае использовали эмульгатор Е-30 (натриевая соль сульфокислот жирного ряда $C_{13} - C_{18}$), во втором случае — смесь анионного эмульгатора СТЭК (натриевая соль сульфонафтеновых кислот) с неионогенным смачивателем ОП-10. Суммарная концентрация эмульгаторов в воде в обоих случаях составляла 0,67%. Температуру полимеризации поддерживали в пределах 77—80°, что соответствовало имеющимся рекомендациям [25] и данным практики; продолжительность определялась скоростью процесса.

Таблица 1

Кинетика эмульсионной полимеризации МА — БА — АК
(Эмульгатор Е-30, концентрация 0,67%)

Время полимеризации, (τ), мин.	Δτ, мин.	Содержание сухого вещества, %	Конверсия, %	Скорость полимеризации за Δτ, %·мин ⁻¹	M·10 ⁻³	Коэффициент полимеризации, P̄
При одновременном введении мономеров						
20	20	21,6	58,1	1,165	3360,0	36850
Заметное образование коагулюма						
35	15	28,9	72,2	0,83	1348,0	14390
50	15	38,6	90,4	0,03	1358,0	14490
65	15	38,4	93,5	0,08	1450,0	15480
80	15	38,3	93,5	0,001	1424,0	15200
95	15	38,2	95,0	0,03	1104,7	11790
При постепенном введении мономеров						
10	10	3,71	9,3	3,0	0,37	—
30	20	9,58	23,8	2,5	0,29	—
55	25	13,88	34,7	2,5	0,17	346,0
90	15	21,36	53,4	4,0	0,21	286,0
100	10	24,41	61,0	2,0	0,30	363,5
120	20	34,00	85,0	5,5	0,48	372,0

Полимеризацию проводили в лабораторном стеклянном реакторе с обратным холодильником; температуру регулировали при помощи водяного термостата*. По ходу реакции отбирали пробы, охлаждаемые немедленно в охлаждающей смеси для прекращения процесса полимеризации. Определяли концентрацию латекса, содержание в нем свободного мономера, эмульгатора, поверхностное натяжение латекса, удельную вязкость полимера.

Концентрацию латекса определяли сухой навески до постоянного веса. Содержание свободного мономера определяли по количеству двойных связей методом бро-

* Этот метод полимеризации был предпочтен dilatометрическому в связи с невозможностью проведения в dilatометре полимеризации с постепенной подачей мономеров.

мирования с пересчетом на усредненный молекулярный вес мономеров. Поверхностное натяжение измеряли тензиометром Дю-Нуи при 20°. Удельную вязкость 0,1 M раствора полимера, получаемого растворением соответствующего количества латекса в ацетоне, определяли в вискозиметре Оствальда с диаметром капилляра 0,8 мм при 20°. Молекулярный вес рассчитывали с учетом коэффициента Штаудингера, примененного им для характеристики молекулярного веса полиэтилакрилата [26]. Коэффициент полимеризации условно характеризовали в расчете на усредненный вес мономерного звена (93,8). Содержание эмульгатора в латексе определяли по измерению поверхностного натяжения.

В табл. 1 приведены данные о кинетике полимеризации в опытах с одновременным и постепенным введением мономеров (эмульгатор Е-30), из которых следует, что скоростью полимеризации в несколько раз выше, а молекулярный вес полимера в несколько раз больше при одновременном

Таблица 2

Кинетика эмульсионной полимеризации МА — БА — АК

(Смесь эмульгаторов, концентрация 0,67%)

Время полимеризации (τ), мин.	Δτ, мин.	Содержание сухого вещества, %	Среднее содержание мономера в водной фазе за Δτ, %	Скорость полимеризации за Δτ, %·мин ⁻¹	M·10 ⁻³	Коэффициент полимеризации, P̄	Поверхностное натяжение (σ), дин/см**	Концентрация эмульгатора, %
При одновременном введении мономеров								
15	15	11,85	Насыщенный раствор	0,79	1260,0	13 450	34,1	0,035
30	15	20,4	То же	0,55	1230,0	13 120	36,1	0,019
46	15	31,5	»	0,79	1260,0	13 450	37,6	0,014
60	15	32,1	2,5	0,07	1312,0	14 500	38,1	0,013
75	15	32,3	2,0	Заметное образование коагулюма*	963,0	10 260	39,4	0,011
90	15	33,3	1,0		912,5	9730	39,4	0,011
При постепенном введении мономеров								
80	20	8,29	1,22	0,103	81,6	871	35,24	0,024
105	25	10,94	3,69	0,106	90,0	960	35,87	0,016
140	35	15,9	4,05	0,143	137,0	1461	37,56	0,014
175	35	22,1	2,43	0,177	146,8	1565	39,4	0,011
195	20	25,2	1,48	0,155	154,4	1648	40,25	0,01
230	35	26,6	2,87	0,4	166,0	1770	40,33	0,01
265	35	35,0	2,51	0,229	281,0	3000	43,0	0,009
285	20	41,4	—	—	284,0	3030	43,05	0,009

* Молекулярный вес коагулюма очень высок; он не растворяется полностью в ацетоне и в ледяной уксусной кислоте. ** Поверхностное натяжение исходной эмульсии мономера (а) — 29,6 дин/см и водной фазы (б) — 29,6 дин/см соответствовало концентрации мицеллообразования.

введении в реакционную среду полного количества мономера по сравнению с его постепенной загрузкой. Полимеризация в первом случае сопровождается образованием коагулюма, практически не образующегося во втором случае; при образовании коагулюма происходит резкое падение молекулярного веса полимера, остающегося в латексе.

Аналогичные зависимости получены и при использовании смеси эмульгаторов, как это видно из табл. 2 и рис. 1, на котором графически сопоставлено количество образовавшегося во времени полимера с содержанием в водной фазе растворенного мономера при обоих методах полимеризации. На рис. 2 показана зависимость молекулярного веса от степени конверсии в опытах с различным методом введения мономеров: при одновременном введении мономеров образуется полимер с высоким молекулярным весом, резко понижающимся в конечной стадии полимеризации при заметном выделении коагулюма. Более низкий молекулярный вес полимера, наблюдающийся при постепенном введении мономеров, повышается к концу процесса. Пониженные скорости полимеризации и молекулярный вес по-

лимеров в последнем случае связаны, очевидно, с ингибирующим действием эмульгатора СТЭК.

В опытах со смесью эмульгаторов исследовали кинетику их адсорбции из водной фазы (табл. 2). Это позволило установить, что основное количество эмульгаторов (95%) при разных методах загрузки мономеров ад-

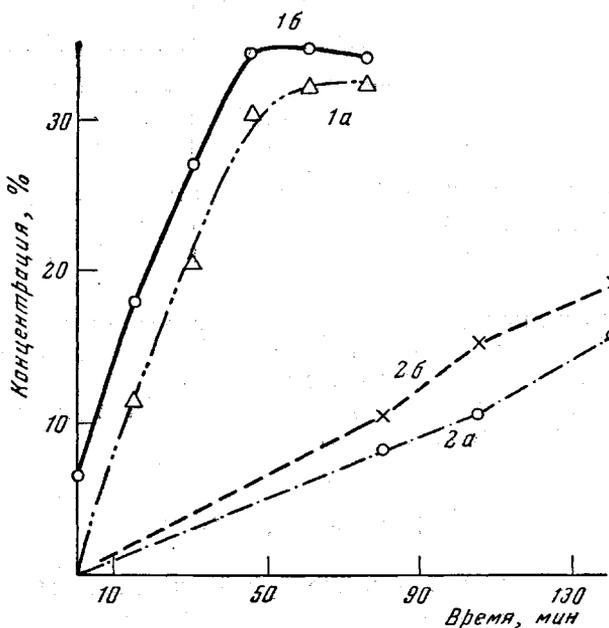


Рис. 1. Кинетика полимеризации в опытах с различными методами введения мономеров (смесь эмульгаторов СТЭК — 0,5% и ОП-10 — 0,5%):

1а и 1б — одновременная загрузка мономеров: 1а — полимер; 1б — мономер, растворенный в водной фазе; 2а и 2б — постепенная загрузка мономеров: 2а — полимер; 2б — мономер, растворенный в водной фазе

сорбируется в начале полимеризации. Как видно из полученных данных, количество адсорбированного эмульгатора не определяет стабильности системы, а исчезновение его из водной фазы не оказывает заметного влия-

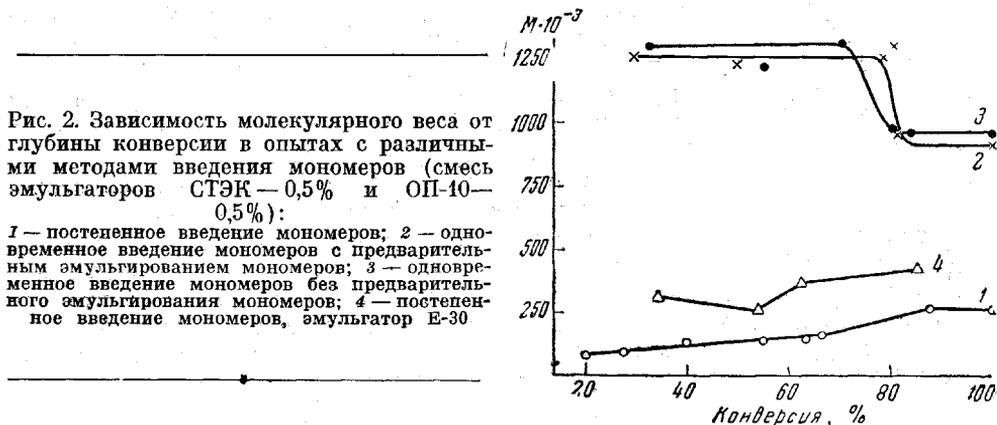


Рис. 2. Зависимость молекулярного веса от глубины конверсии в опытах с различными методами введения мономеров (смесь эмульгаторов СТЭК — 0,5% и ОП-10 — 0,5%):

1 — постепенное введение мономеров; 2 — одновременное введение мономеров с предварительным эмульгированием мономеров; 3 — одновременное введение мономеров без предварительного эмульгирования мономеров; 4 — постепенное введение мономеров, эмульгатор Е-30

ния на скорость полимеризации даже в случае постепенного введения мономера. Повышение молекулярного веса к концу процесса эмульсионной полимеризации при применении смеси эмульгаторов, возможно, связано с удалением эмульгатора СТЭК из водной фазы.

Скорость образования полимерных молекул в зависимости от концентрации мономера в водной фазе

Загрузка мономеров	Концентрация мономера в водной фазе, %	Средняя скорость полимеризации, г/л·мин	Средний коэффициент полимеризации, P	Количество молекул, образовавшихся в 1 л за 1 мин. $n \cdot 6,023 \cdot 10^{23}$ 93,7
Конверсия 58—59%, эмульгатор Е-30				
Одновременная	Насыщенный раствор	16,78	36 850	0,00046
	2,7	2,6	3460	0,00075
Конверсия 29,6—27,4%, смесь эмульгаторов				
Постепенная	Насыщенный раствор	7,0	13 450	0,00059
	3,0	1,05	1282	0,00082

В табл. 3 приведены данные о скорости образования молекул при обоих методах полимеризации, в зависимости от концентрации мономера в водной фазе. Из этих данных следует, что скорость иницирования при полимеризации с одновременной загрузкой ниже, чем при полимеризации с постепенным введением мономеров.

Обсуждение результатов

Проведенная работа показала, что при одинаковой температуре, концентрациях инициатора и эмульгатора эмульсионная полимеризация акриловых мономеров, значительно растворимых в воде, проходит различно и приводит к получению латексов с различными свойствами, в зависимости от содержания мономеров в реакционной системе.

Полимеризация при наличии в системе эмульсии мономера и насыщении им водного раствора (в случае одновременной загрузки мономеров) носит «взрывной» характер [24] и, протекая при большой скорости диффузии мономеров в места реакции, приводит к быстрому росту цепей и высокому молекулярному весу полимера. Полимеризация в случае постепенного введения мономеров, при концентрации их в водном растворе ниже насыщения, протекает при меньшей скорости диффузии мономеров в места реакции и приводит к получению более низкомолекулярного полимера. Это подтверждается данными табл. 3, показывающими, что скорость иницирования в латексной системе при одновременной загрузке мономеров ниже, чем в случае их постепенной подачи, т. е. большая скорость полимеризации в первом случае объясняется большей скоростью роста или уменьшением скорости обрыва цепей. Наблюдаемое уменьшение скорости иницирования в латексных системах при полимеризации с одновременной загрузкой мономеров может в определенной степени объясняться расходом инициатора на полимеризацию в каплях мономера, содержащего инициатор за счет растворенной в нем воды. Полимеризация в каплях мономера приводит к образованию неустойчивых полимерных частиц, выпадающих из латексной системы. Кроме того, данные табл. 3 показывают, что при одной и той же концентрации инициатора в растворе и одинаковой температуре скорость иницирования конкурирует со скоростью роста в зависимости от содержания растворенного мономера.

При одном и том же (относительно полимера) количестве адсорбированного эмульгатора (табл. 2) стабильность системы различна в зависимости от содержания мономеров в процессе синтеза. Как было показано, иницированная персульфатом полимеризация МА в водной фазе может привести при достаточно низком молекулярном весе полимера к образованию концентрированного стабильного латекса в отсутствие эмульгатора

в результате стабилизации частиц полярными (сульфатными) группами полимера, образующимися в процессе иницирования. Значение этого фактора (наличия стабилизирующих полярных групп) в случае полярного карбоксилсодержащего сополимера, в котором расположение стабилизирующих карбоксильных групп на поверхности частиц более вероятно при низком молекулярном весе полимера и пониженной скорости полимеризации, должно быть учтено при объяснении повышенной стабильности более низкомолекулярного латекса.

Несмотря на значительное количество работ по исследованию процесса эмульсионной полимеризации мономеров, малорастворимых в воде, процесс эмульсионной полимеризации с постепенным введением значительно растворимого в воде мономера в реакционную систему, имеющий для акрилатов практическое значение [27, 28], не изучался. В связи с этим в проведенных работах не была выявлена зависимость кинетики полимеризации от содержания мономера в водной фазе. Как показано в данной работе, этот фактор в случае мономеров, значительно растворимых в воде (и растворяющих свои полимеры), может нивелировать выявленную для эмульсионной полимеризации малорастворимых мономеров зависимость скорости от концентрации эмульгаторов [16—18] и оказать большое влияние на молекулярный вес полимера и коллоидную стабильность системы. Очевидно, чем больше растворимость в воде мономера, тем в большей степени этот фактор может быть использован. Следует отметить, что в ряде работ подчеркивается независимость процесса полимеризации от содержания мономера в системе и отрицается влияние растворимости в воде мономера на кинетику эмульсионной полимеризации [5], что не согласуется с данными, полученными авторами.

Выводы

1. При эмульсионной полимеризации низших алкилакрилатов образуются латексы с различными свойствами, в зависимости от содержания мономера в реакционной системе.

2. Содержание в реакционной системе мономера, значительно растворимого в воде, определяя скорость его диффузии в места реакции, существенно влияет на скорость эмульсионной полимеризации и молекулярный вес полимера, а также на стабильность системы.

3. Молекулярный вес полимера и содержание в нем полярных групп следует учитывать как факторы, влияющие на стабильность латекса.

4. Найденные в работе зависимости представляют интерес для технологии производства акрилатных латексов.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
28 III 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Allen, *Paint Industry Mag.*, **69**, 32, 1954.
2. P. W. Sherwood, *Paint Technol.*, **25**, 24, 1961.
3. H. Warson, *Paint Manuf.*, **33**, 234, 1963.
4. В. И. Елисеева, Теория и практика покрывного крашения кожи, Гизлегпром, 1954, стр. 110.
5. G. Brodnyan, T. A. Cala, Th. Konen, E. L. Kelly, *J. Colloid Sci.*, **18**, 73, 1963.
6. F. A. Bovey, I. M. Kolthoff, A. I. Medalia, E. I. Meehan, *Emulsion Polymerisation*. New York — London, 1955.
7. W. D. Harkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 1428, 1947.
8. W. D. Harkins, *J. Polymer Sci.*, **5**, 217, 1950.
9. А. И. Юрженко, Ж. общей химии, **16**, 1171, 1946.
10. А. И. Юрженко, С. М. Минц, Докл. АН СССР, **47**, 106, 1947.
11. А. П. Шейнкер, С. С. Медведев, Тр. III Всес. конф. по коллоидной химии, Изд. АН СССР, 1956.

12. П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, там же.
13. W. V. Smith, R. H. Ewart, J. Chem. Phys., **16**, 592, 1948.
14. П. М. Хомиковский, Докл. АН СССР, **60**, 615, 1948.
15. Т. Кришан, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **5**, 535, 1963.
16. С. С. Медведев, П. М. Хомиковский, А. П. Шейнкер, Е. В. Заболотская, Г. Д. Бережной, Проблемы физической химии, 1958, вып. 1, стр. 5.
17. Сб. Мономеры, Изд. ин. лит., 1953.
18. П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, Е. В. Заболотская, Исследования в области высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1949, стр. 45.
19. V. Jacobi, Angew. Chem., **64**, 19, 539, 1952.
20. M. G. Zwiher, Industr. and Engng. Chem., **44**, 774, 1952.
21. В. Н. Цветков, Е. М. Александрова, Химич. пром-сть, 1958, № 5, 20.
22. А. В. Лебедев, Н. А. Фермор, С. М. Минц, Сб. Синтез латексов и их применение, Госхимиздат, 1961, стр. 128.
23. В. И. Елисеева, А. В. Лебедев, П. И. Рахлин, А. В. Чубарова, Кожевенно-обувная промышленность, 1963, № 2, 12.
24. E. Trommsdorf, H. Köhle, P. Langally, Makromolek. Chem., **1**, 169, 1948.
25. W. C. Mart, T. Smith, C. H. Fisher, Industr. and Engng. Chem., **37**, 365, 1945.
26. H. Standinger, E. Trommsdorf, Liebigs Ann. Chem., **502**, 201, 1933.
27. У. Сёренсен, Ж. Кемпбел, Препаративные методы химии полимеров, Изд. ин. лит., 1963, стр. 221.
28. Пат. ФРГ, 951209, 1952.

EMULSION POLYMERIZATION OF LOWER ALKYL ACRYLATES

V. I. Eliseeva, N. G. Zharkova, A. B. Chubarova, P. I. Zubov

Summary

The emulsion polymerization of the highly water soluble lower alkyl acrylates has been investigated and it has been shown that the process differs considerably from polymerization of the monomers difficultly soluble in water. It has been found that by changing the procedure of introducing the monomer one can influence the polymerization rate of the soluble monomers and molecular weight and colloidal properties of the resultant latex.