

УДК 678.01:53+678.744

## РОСТ ЧАСТИЦ ПРИ СИНТЕЗЕ АКРИЛАТНЫХ ЛАТЕКСОВ

*В. И. Елисеева, П. И. Зубов, В. Ф. Малофеевская*

При изучении некоторых методов получения акрилатных латексов, представляющих интерес в качестве пленкообразующих материалов, выявились особенности этого процесса по сравнению с хорошо известной эмульсионной полимеризацией гидрофобных мономеров. Так, было установлено, что при эмульсионной полимеризации алкилакрилатов, значительно растворимых в воде, их содержание в реакционной системе влияет на скорость процесса, молекулярный вес полимера и стабильность системы [1]. Для объяснения этих особенностей представляло интерес изучить кинетику роста полимерных частиц при синтезе латексов такого рода.

## Экспериментальная часть

Изучали рост частиц при разных методах эмульсионной полимеризации смеси мономеров: метилакрилат (МА) — бутилакрилат (БА) — акриловая кислота (АК) (8 : 2 : 0,3). Методы полимеризации различались введением мономера в реакционную систему: в одном случае мономер вводили одновременно в начале процесса, и полимеризация происходила при наличии эмульсии мономера и насыщении им водной фазы; во втором случае мономер вводили постепенно, и реакция происходила при концентрации мономера в водной фазе ниже концентрации ее насыщения. Для инициирования полимеризации применяли персульфат аммония, в качестве эмульгаторов в одном случае использовали смесь анионного эмульгатора СТЭК (натриевая соль сульфонафтеновых кислот) с неионогенным смачивателем ОП-10, в другом случае использовали Е-30 (натриевая соль сульфокислоты жирного ряда  $C_{12} - C_{18}$ ). В сопоставляемых опытах концентрация эмульгаторов и инициатора, температура и конечное соотношение фаз были одинаковы.

Размер частиц латекса и распределение их по величине на разных стадиях полимеризации определяли при помощи электронного микроскопа \*.

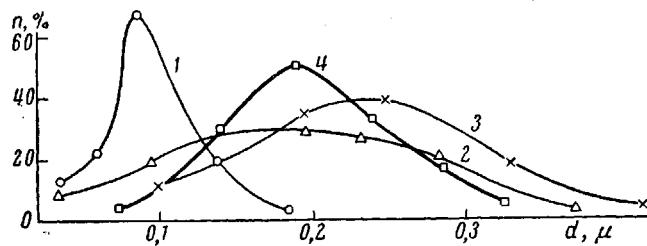


Рис. 2. Распределение по диаметру частиц латекса, полученного при одновременной загрузке мономеров.

Содержание сухого вещества, %: 1 — 0,58; 2 — 21,6; 3 — 32,8;  
4 — 33,40

\* Электронномикроскопические исследования проводили в кабинете электронной микроскопии, руководимом В. М. Лукьяновичем.

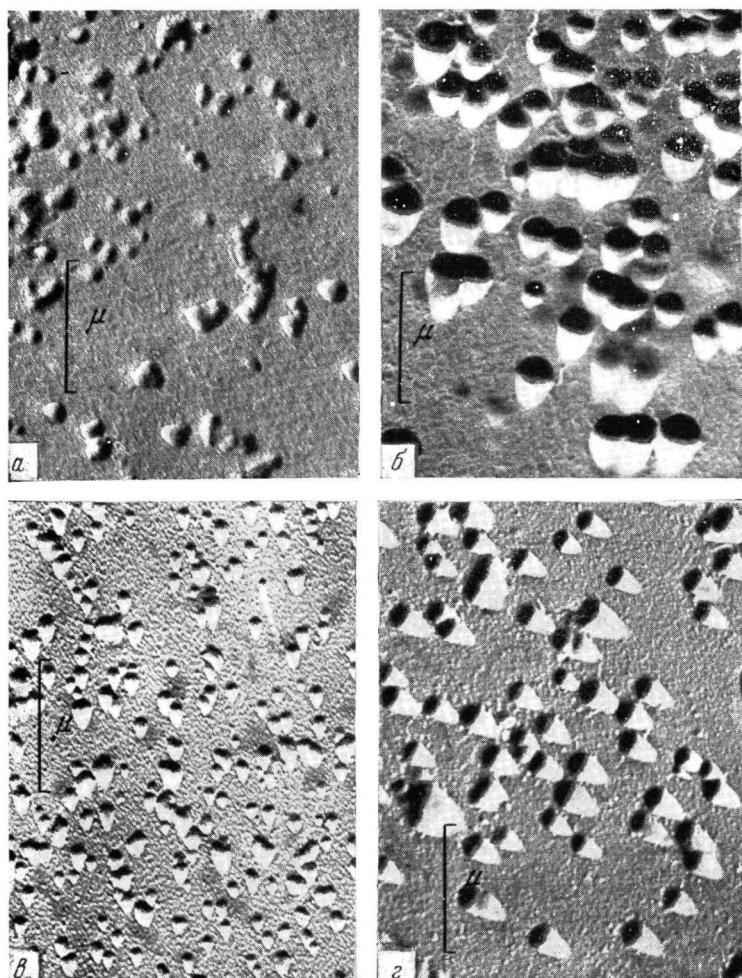


Рис. 1. Электронномикроскопические фотографии латексов:  
а — получен при одновременной загрузке мономеров (0,58% сухого вещества); б — получен при тех же условиях (33,48% сухого вещества); в — получен при постепенной загрузке мономеров (8,29% сухого вещества); г — получен в тех же условиях (41% сухого вещества)

Электронномикроскопические фотографии латексов, полученных по сопоставляемым методам, показаны на рис. 1. Полученные данные о распределении частиц на разных стадиях полимеризации для обоих методов графически представлены на рис. 2 и 3.

Из рисунков видно различие закономерностей роста частиц в зависимости от метода введения мономеров. При 50% конверсии в случае одновременного введения мономеров наблюдается резко выраженный максимум частиц среднего размера. С дальнейшим превращением полидисперсность латекса сильно увеличивается главным образом за счет увеличения частиц среднего и большого диаметра. Но на конечных стадиях полимеризации полидисперсность снова уменьшается ввиду выпадения из латексной системы наиболее крупных частиц, что сопровождается образованием коагулюма.

При полимеризации с постепенной загрузкой мономеров в начальной стадии процесса образуются частицы с резко выраженным максимумом частиц наименьшего диаметра. С увеличением глубины полимеризации вплоть до прекращения подачи мономера кривые распределения частиц смещаются вправо, что указывает на равномерное увеличение с глубиной полимеризации частиц всех размеров. В последней стадии, когда прекращается подача мономера и полимеризация осуществляется за счет их исчерпания из реакционной смеси, происходит преимущественный рост частиц малого диаметра, вследствие чего максимум сдвигается в сторону частиц, размер которых несколько больше минимального.

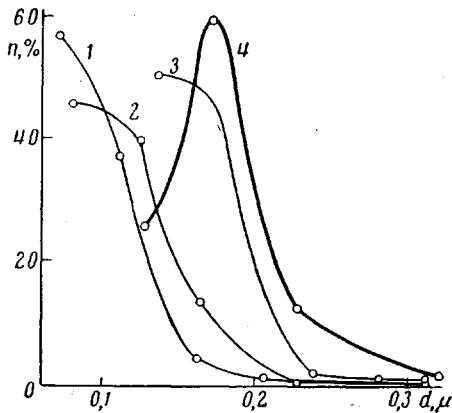


Рис. 3. Распределение по диаметру частиц латекса, полученного при постепенной загрузке мономеров.

Содержание сухого вещества, %: 1 - 8,29; 2 - 15,9; 3 - 35,0; 4 - 41,0

Таблица 1

Среднее количество частиц в 1 мл латекса на разных стадиях полимеризации с постепенной загрузкой мономеров

Проба, №	Время полимеризации, мин.	Содержание сухого вещества в латексе, %	Средний диаметр частиц, $\text{см} \cdot 10^4$	Средний объем частиц, $\text{см} \cdot 10^{15}$	Среднее количество частиц, $\text{см}^3 \cdot 10^{-14}$
Смесь эмульгаторов СТЭК и ОП-10					
1	80	8,29	0,094	0,43	1,9
2	140	15,90	0,110	0,7	2,3
3	175	22,10	0,143	1,53	1,7
4	270	35,00	0,156	2,0	2,3
5	360	41,00	0,170	2,6	2,28
Эмульгатор Е-30					
1	10	3,71	0,062	0,124	3,0
2	30	9,58	0,092	0,40	2,52
3	70	21,65	0,119	0,701	3,09
4	120	34,0	0,151	1,82	2,62

Определение среднего диаметра частиц на каждой стадии полимеризации позволило установить, что в опытах с постепенной загрузкой мономеров он увеличивается почти пропорционально времени, тогда как в опытах

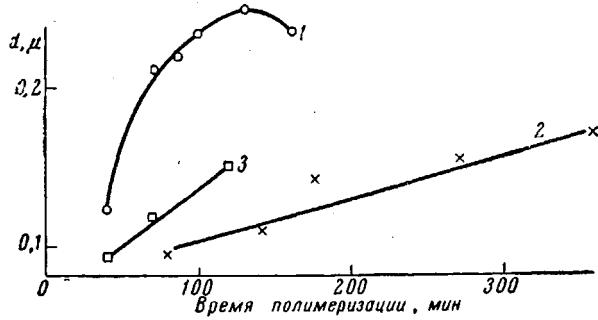


Рис. 4. Изменение диаметра частиц латекса во времени:

1 — получен при одновременной загрузке мономеров (смесь эмульгаторов); 2 — получен при постепенной загрузке мономеров (смесь эмульгаторов); 3 — получен при постепенной загрузке мономеров (эмульгатор Е-30)



Рис. 5. Скорость полимеризации:  
1 — по приращению концентрации; 2 — по приращению среднего объема частицы

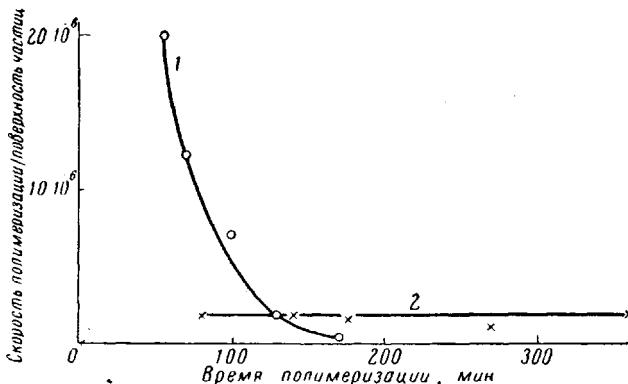


Рис. 6. Зависимость скорости процесса полимеризации от поверхности частиц:

1 — при одновременной загрузке мономеров; 2 — при постепенной загрузке мономеров. Эмульгаторы — смесь СТЭК и ОП-10

с одновременной загрузкой мономера средний диаметр частиц в конечной стадии полимеризации проходит через максимум (рис. 4).

С целью выяснения характера изменения числа частиц в процессе полимеризации, подсчитывали их среднее количество в единице объема латекса на разных стадиях полимеризации. Полученные данные показали, что число частиц после достижения определенной концентрации латекса в процессе синтеза практически не изменяется. Эти данные для полимеризации с постепенным введением мономеров в опытах с различными эмульгаторами приведены в табл. 1.

Если такая зависимость верна, то скорость полимеризации может характеризоваться приращением среднего веса или среднего объема одной частицы. При использовании электронномикроскопического метода определяли объем полимерных (а не полимерно-мономерных) частиц, ввиду

чего вес каждой частицы пропорционален экспериментально найденному объему.

На рис. 5 показаны кривые скорости полимеризации, подсчитанной из приращения концентрации латекса и из увеличения среднего объема частицы. Совпадение обеих кривых, полученных из различных экспериментальных данных, подтверждает постоянство количества частиц в процессе полимеризации. Дополнительно количество частиц на различных стадиях процесса было определено методом поточного ультрамикроскопии\*. Полученные данные еще раз подтвердили постоянство числа частиц в процессе синтеза латекса.

Учитывая, что процесс полимеризации является непрерывным и бесконечно малому приращению времени соответствует бесконечно малое приращение объема каждой частицы, скорость полимеризации может характеризоваться производной объема частицы по времени  $dv/dt$ , где  $v$  — средний объем каждой частицы. Ввиду того что  $v = f(r)$ , а  $r = \varphi(\tau)$ .

$$\frac{dv}{dt} = \frac{dv}{dr} \frac{dr}{d\tau} = kr^2 \frac{dr}{d\tau}.$$

Из рис. 3 следует, что при полимеризации с постепенным введением мономеров

$$\frac{dr}{d\tau} = \text{const},$$

тогда

$$\frac{dv}{d\tau} = kr^2.$$

Отсюда следует, что в опытах по полимеризации с постепенной загрузкой мономеров скорость полимеризации должна быть пропорциональна поверхности частицы. На рис. 6 кривыми 1 и 2 представлены отношения экспериментальных значений средней скорости полимеризации к средней поверхности частицы за данный промежуток времени при различных методах введения мономеров. Кривые построены по данным табл. 2, в которой приведены значения скорости полимеризации, размеров частиц и

Таблица 2

**Изменение размеров частиц и молекулярного веса полимера в процессе полимеризации**

Проба, %	Время полимерации, мин.	Скорость полимеризации	Средний диаметр частиц, см. $\cdot 10^4$	Количество частиц, $1 \text{ мл.} \cdot 10^{-14}$	Средний объем частиц, $\text{см}^3 \cdot 10^5$	Поверхность частицы, $\text{см}^2 \cdot 10^{-10}$	Суммарная поверхность частиц, $1 \text{ мл.}, \text{см}^2$	Молекулярный вес	Количество молекул в частице
<b>Одновременное введение мономеров</b>									
1	70	0,71	0,214	0,437	4,9	14,38	58000	1220000	2420
2	85	—	0,221	0,4	5,6	15,6	61360	1305000	2580
3	100	0,471	0,237	0,42	6,96	17,64	74088	1327000	3160
4	130	0,14	0,254	0,386	8,6	20,26	78204	970000	5340
5	160	0,02	0,24	0,49	7,2	18,09	88641	965000	4500
<b>Постепенное введение мономеров</b>									
1	80	0,1	0,094	1,9	0,43	2,8	53200	81600	3200
2	140	0,13	0,110	2,3	0,70	3,8	89400	137000	3080
3	175	0,18	0,143	1,68	1,53	6,4	92800	146000	6310
4	270	0,14	0,156	2,3	2,0	7,5	135000	281000	4300
5	360	0,07	0,170	2,28	2,6	9,1	149000	294000	5330

\* Определение числа частиц на поточном ультрамикроскопе проводила Н. М. Кудрявцева.

молекулярного веса полимера на разных стадиях полимеризации. Приведенные на рис. 5 кривые подтверждают пропорциональную зависимость между скоростью полимеризации и размерами поверхности частиц для опытов с постепенным введением мономеров; для опытов с одновременной загрузкой мономеров такая закономерность не имеет места.

Данные о молекулярном весе (табл. 2) показывают, что в опытах с постепенным введением мономеров имеет место накопление молекул

полимера в частицах вплоть до окончания процесса; при одновременной же загрузке мономеров накопление молекул полимера в частицах проходит через максимум, что сопровождается выпадением из латексной системы наиболее крупных частиц (рис. 4). Количество молекул в частицах латекса, полученного при постепенном введении мономеров, несколько меньше, чем полученного с одновременной загрузкой. Различие в величине частиц обоих латексов связано лишь с меньшим размером молекул

Рис. 7. Зависимость среднего диаметра частиц латекса от концентрации эмульгатора в водной фазе: 1 — при одновременной загрузке мономеров; 2 — при постепенной загрузке мономеров

в первом случае. Содержание эмульгатора в процессе полимеризации, определенное по измерению поверхностного натяжения систем, показало, что при обоих методах эмульгатор практически исчерпывается на ранних стадиях процесса, после чего частицы продолжают увеличиваться в своем объеме. Это наглядно демонстрируется кривыми зависимости среднего диаметра частиц от концентрации эмульгатора в водной фазе (рис. 7). Полученные данные указывают на то, что эмульгатор, вводимый в систему при полимеризации, является единственным фактором, определяющим коллоидную стабильность латекса.

### Обсуждение результатов

Как было установлено ранее, эмульсионная полимеризация низших алкилакрилатов, характеризующихся значительной растворимостью их в воде, протекает различно в зависимости от содержания мономера в реакционной системе [1]. Это влияет на кинетику роста полимерных частиц и распределение их по величине. При насыщении мономером водной фазы реакция происходит при большей скорости диффузии мономера в места реакции, что приводит к образованию больших молекул и за счет этого — крупных частиц. При концентрации мономера в водной фазе, меньшей, чем концентрация ее насыщения, реакция, происходящая при замедленной скорости диффузии мономера, приводит к получению полимера с пониженным молекулярным весом и за счет этого — к образованию латексных частиц меньшего размера. В обоих случаях, начиная с ранних стадий полимеризации, количество образовавшихся в латексе частиц остается практически неизменным, т. е. полимеризация осуществляется за счет роста каждой дискретной частицы. При полимеризации с постепенным введением мономеров скорость полимеризации пропорциональна увеличивающейся в процессе синтеза поверхности частиц. Это указывает на то, что основным местом реакции является поверхность полимерных частиц [2, 3], что не имеет места в случае одновременного введения мономеров, когда, по-видимому, значительный удельный вес имеет также полимеризация в объеме [4—6].

Введенный в систему эмульгатор адсорбируется из водной фазы уже на ранних стадиях полимеризации, что, однако, не вызывает коалесценции растущих частиц. Это возможно в случае самостабилизации полимерных частиц за счет полярных групп полимера, ориентирующихся на поверхности частиц [7]. В случае низших алкилакрилатов полярность обусловлена наличием карбонила в сложноэфирных группах, а в случае карбоксилодержащего полимера она увеличена за счет карбоксильных групп. Ориентация полярных групп на поверхности частиц тем более вероятна, чем больше развита эта поверхность и меньше молекулярный вес полимера и, наконец, чем меньше скорость образования молекул и чем больший удельный вес имеет полимеризация на поверхности частиц.

Этим можно объяснить большую коллоидную стабильность систем при полимеризации с постепенным введением мономеров.

### Выводы

1. Исследован механизм роста частиц в процессе эмульсионной полимеризации низших значитель но растворимых в воде алкилакрилатов в зависимости от содержания мономеров в реакционной системе.

2. Процесс полимеризации низших алкилакрилатов происходит в основном в дискретных частицах, образовавшихся в начале процесса; после исчерпания эмульгатора, что происходит в начале полимеризации, их стабилизация достигается за счет полярных групп макромолекул полимера.

3. Топохимия эмульсионной полимеризации указанных алкилакрилатов зависит от содержания мономеров в реакционной системе: при содержании мономеров в водной фазе, меньшем, чем концентрация насыщения, полимеризация происходит преимущественно на поверхности частиц, тогда как в присутствии эмульсии мономера и его насыщенного раствора в водной фазе полимеризация протекает, по-видимому, и в их объеме.

Институт физической  
химии АН СССР

Поступила в редакцию  
5 IX 1964

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Елисеева, Н. Г. Жаркова, А. В. Чубарова, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., 7, 156, 1965.
2. С. С. Медведев, Н. М. Хомиковский, А. П. Шейнкер, Е. В. Заболотская, Г. Д. Бережной, Проблемы физ. химии, 1958, № 1, 5.
3. J. G. Brodway, J. A. Cala, T. Konen, E. L. Kelley, J. Colloid. Sci., 18, 73, 1963.
4. W. D. Harkins, J. Amer. Chem. Soc., 69, 1428, 1947.
5. W. D. Harkins, J. Polymer Sci., 5, 217, 1950.
6. B. M. E. Van Der Hoff, Advances in Chemistry, Ser. 34, 1962, p. 6—31.
7. В. И. Елисеева, К. М. Зурабян, А. Д. Зайдес, Докл. АН СССР, 162, 1086, 1965.

### PARTICLE GROWTH IN THE SYNTHESIS OF ACRYLATE LATEXES

V. I. Eliseeva, P. I. Zubov, V. F. Malofeevskaya

#### Summary

The growth of particles in the emulsion polymerization of considerably water soluble alkyl acrylates has been investigated with respect to the monomer content in the reaction system. Polymerization proceeds mainly by way of growth of the discrete particles, whose number after the initial stages of polymerization remains constant during the entire subsequent process. On gradual addition of the monomers, when the polymerization takes place at subsaturation concentrations of the monomers in the aqueous phase, the reaction occurs on the particle surfaces. On simultaneous addition of the monomers, i. e., in the presence of an emulsion of the monomer and saturation by the latter of the aqueous phase, bulk polymerization assumes considerable importance. The former case gives rise to lower molecular weight polymers and to a highly disperse latex of augmented colloidal stability. Stabilization of the polymeric particles after exhaustion of the emulsifier is due to the polar groups of the polymer macromolecules.