

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1967

Том (4) IX

№ 4

УДК 66.095.26 : 678.744

КИНЕТИКА РОСТА ЧАСТИЦ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
КАК ФАКТОР СТАБИЛЬНОСТИ АКРИЛАТНЫХ ЛАТЕКСОВ

*В. И. Елисеева, В. Ф. Малофеевская, А. С. Герасимова,
Ю. А. Макаров, И. С. Измайлова, К. Г. Орлова*

Как было показано в работах [1, 2], коллоидная стабильность латекса на основе метилакрилата — мономера, значительно растворимого в воде (5,2%), определяется не только количеством эмульгатора, вводимого при эмульсионной полимеризации, но связана также с факторами, зависящими от кинетики процесса, обусловленными содержанием мономера в реакционной системе. К этим факторам относятся кинетика роста частиц и молекулярный вес образующегося полимера, которые при одном и том же составе исходных компонентов зависят от метода проведения полимеризации (метода дозировки мономера). Полученная зависимость была объяснена, с одной стороны, значительной растворимостью мономера в воде, в связи с чем скорость его диффузии в места реакции могла регулироваться скоростью подачи мономера и, с другой стороны, полярностью образующегося полимера, что при достаточно низком молекулярном весе может привести к самостабилизации латексных частиц [3]. В настоящей работе исследовалась кинетика эмульсионной полимеризации менее растворимых в воде акриловых мономеров в зависимости от метода дозировки мономера и эмульгатора. В качестве мономера были выбраны бутилакрилат (БА) (растворимость в воде 0,16%) и метилметакрилат (ММА) (растворимость в воде 1,5%), сополимеры которых получили практическое значение при производстве пленкообразующих латексов. В связи с тем, что наибольший интерес для этого типа латексов представляют полимеры, содержащие полярные группы, исследовалась также полимеризация смеси указанных мономеров, содержащей небольшое количество метакриловой кислоты (МАК).

На двух системах: MMA — BA (45 : 55) и MMA — BA — MAK (40 : 55 : 5) изучали процесс эмульсионной полимеризации до глубокой конверсии, осуществляя тремя методами, каждый из которых может иметь практическое значение в технике эмульсионной полимеризации: 1) с одновременным введением полного количества мономера и эмульгатора в реакционную систему в начале синтеза; 2) с одновременным введением полного количества эмульгатора в реакционную систему в начале синтеза и постепенной дозировкой мономера по ходу синтеза; 3) с постепенной дозировкой в реакционную смесь эмульгатора и мономера в постоянном соотношении, соответствующем конечному; скорость подачи мономера та же, что и во втором методе. Таким образом, при полимеризации по трем методам количество мономера и эмульгатора, а также их соотношение в реакционной системе при одной и той же глубине превращения было различное. Это давало возможность проследить влияние одного из факторов (концентрация мономера или концентрация эмульгатора) при уравнивании влияния другого.

Инициатор во всех случаях дозировали порционно, по ходу синтеза. Основное количество воды вводили в начале процесса, часть ее вводили в виде раствора эмульгатора и инициатора. Рецептура во всех случаях была одинакова (в вес. ч.) *.

Смесь мономеров **	100
Персульфат калия	0,8
Сульфанол	2
Вода	150

Процесс проводили в цилиндрическом реакторе емкостью 1 л при 72—73°. По ходу процесса отбирали пробы латекса, в которых полимеризацию

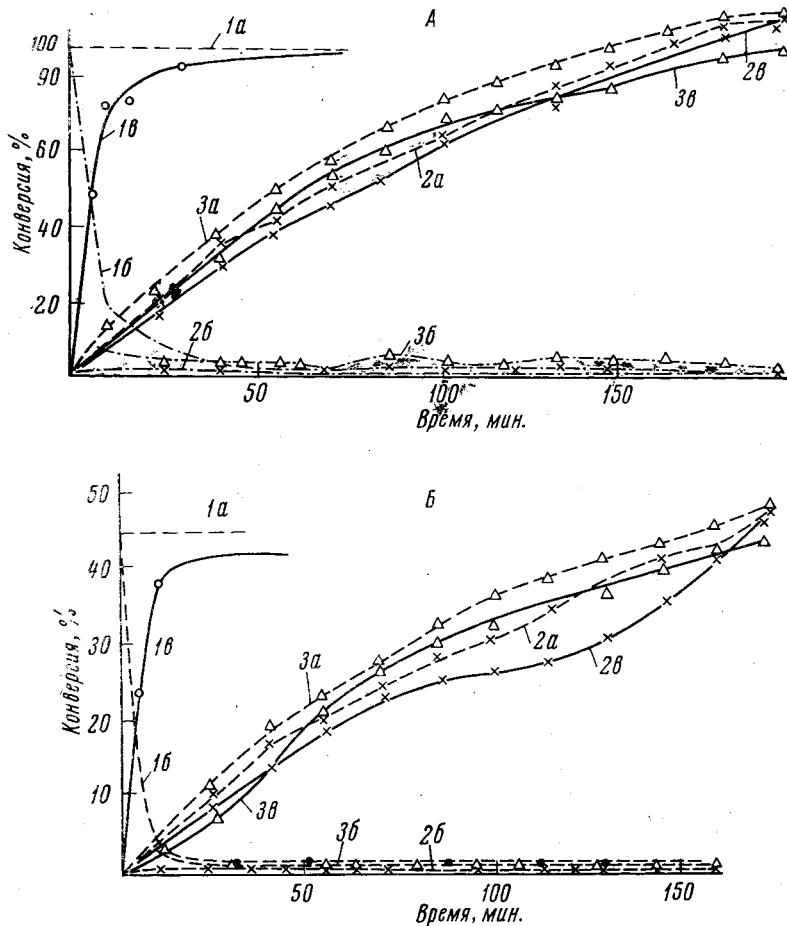


Рис. 1. Кинетика эмульсионной полимеризации ММА — БА (A) и ММА — БА — МАК (Б):

1 — по первому, 2 — по второму, 3 — по третьему методам; а — подача мономера, б — содержание остаточного мономера, в — концентрация полимера

останавливали введением 0,1% гидрохинона, считая на взятый мономер. В пробах определяли: содержание мономеров, их состав (хроматографически), содержание сухого вещества, молекулярный вес полимера, поверхностное натяжение латекса, размер частиц. Методы определения те же, что и в работах [1, 2].

* Соотношения реагирующих компонентов и условия процесса взяты из практики полимеризации данных систем.

** Чистота мономеров: ММА 99,8%, БА 99,99%.

Как видно из рис. 1, А и Б, на котором изображена кинетика полимеризации для трех методов, при полимеризации по первому методу конверсия изменялась от начальной до глубокой в течение 10 мин. тогда как при полимеризации по второму и третьему методам полимер постепенно накапливался в латексе в течение 3 час. при глубокой конверсии мономера,

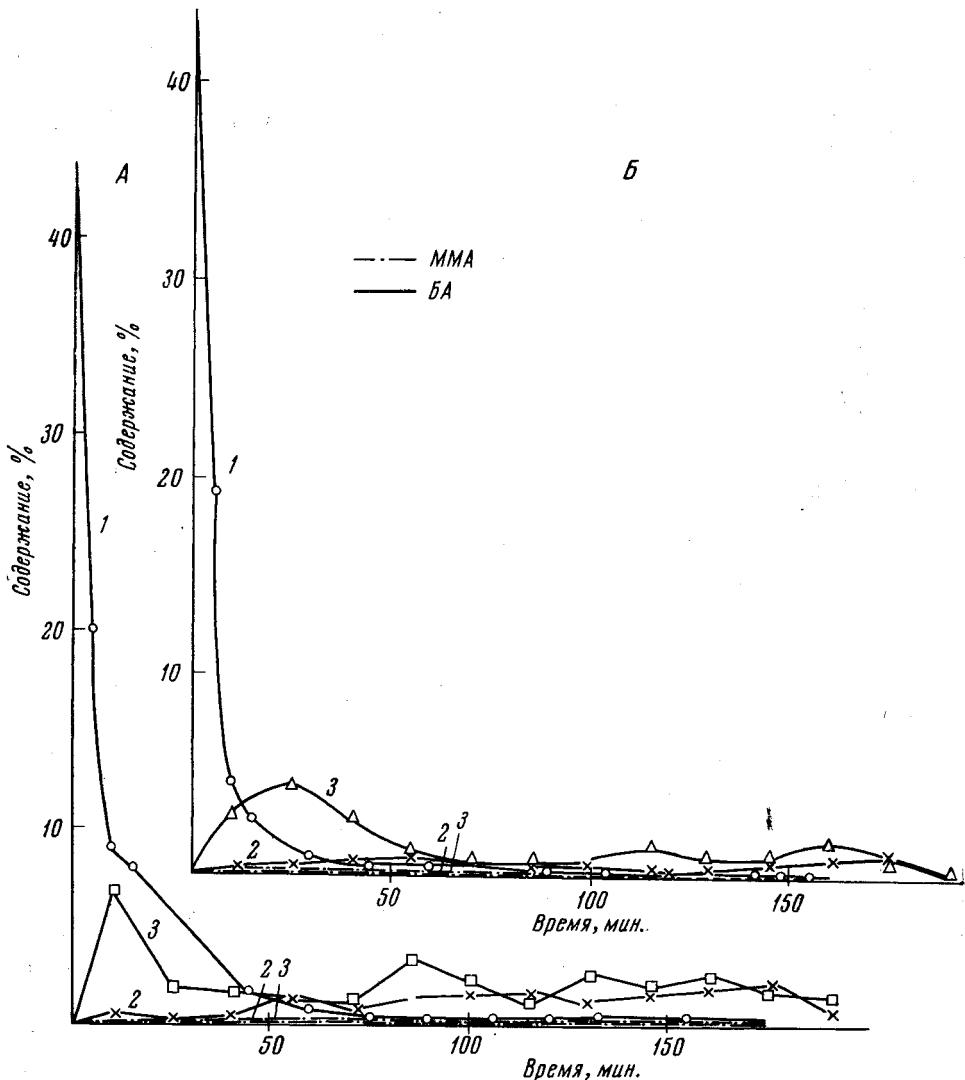


Рис. 2. Состав остаточного мономера: А — ММА — БА, Б — ММА — БА — МАК
Цифрами обозначен метод полимеризации

регулируемой скоростью его подачи и концентрацией инициатора. Данные о содержании свободного мономера в системе, графически представленные на рис. 1, показывают, что мономер исчезал из реакционной системы по мере его добавления. Кинетика процесса не изменилась при введении в мономерную смесь 5% МАК, как это видно из сопоставления рис. 1, А и Б.

Состав сополимера, полученного по трем методам, практически одинаков, что следует из данных хроматографического анализа остаточных мономеров (рис. 2, А и Б).

Для латексов, получаемых различными методами, на рис. 3, A — B представлены кривые изменения физико-химических параметров в процессе синтеза: диаметра частиц, в микронах (d), их числа в 1 мл латекса (n), суммарной поверхности дисперсной фазы, в квадратных сантиметрах (S), концентрации эмульгатора, в процентах ($c_{\text{эм}}$); c_n — концентрация полимера, в процентах.

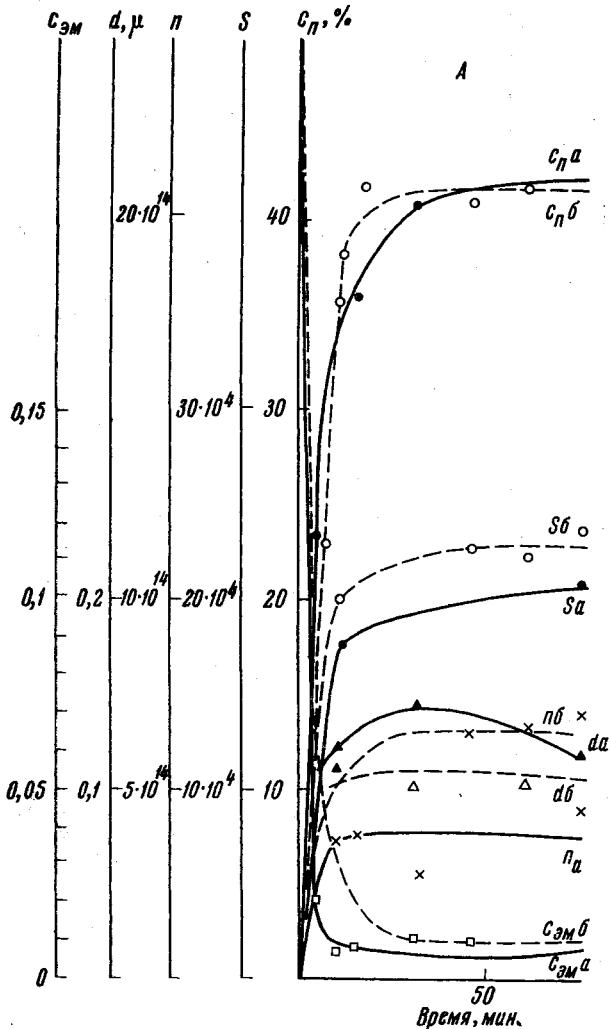


Рис. 3. Изменение физико-химических параметров латекса в процессе синтеза. A — по первому, B — по второму, В — по третьему методам:

a — сополимер MMA — BA, б — сополимер MMA — BA — МАК

Основой для расчета числа частиц и их поверхности служили экспериментальные данные о содержании сухого вещества и диаметре частиц, который определяли двумя методами — нефелометрическим (ФКН-57) и электронномикроскопическим. Для расчета содержания концентрации свободного эмульгатора пользовались экспериментальными данными о поверхностном натяжении латекса.

Как видно из рис. 3, A — B, кинетика изменения физико-химических параметров латекса при разных методах их полимеризации различна (таблица).

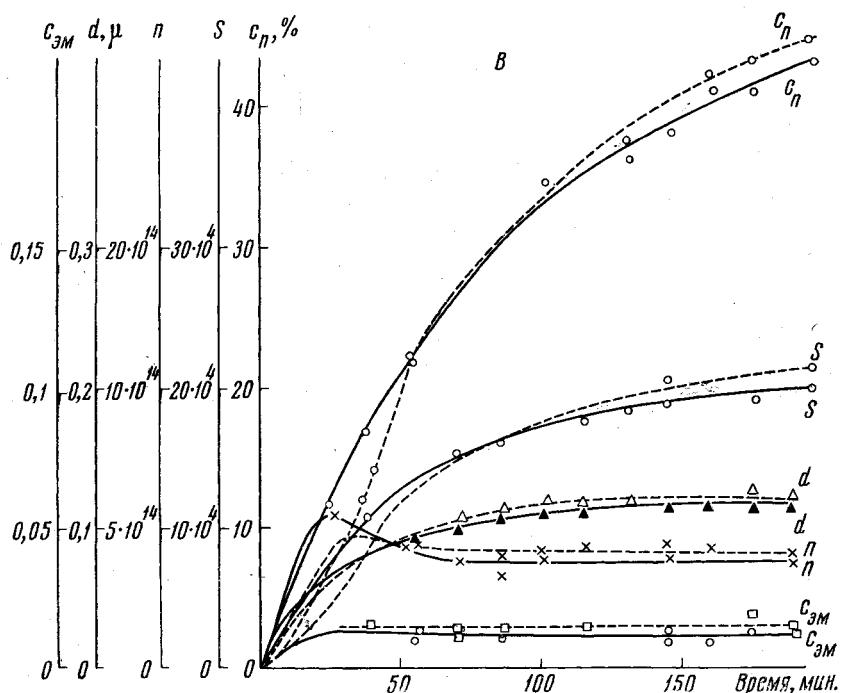
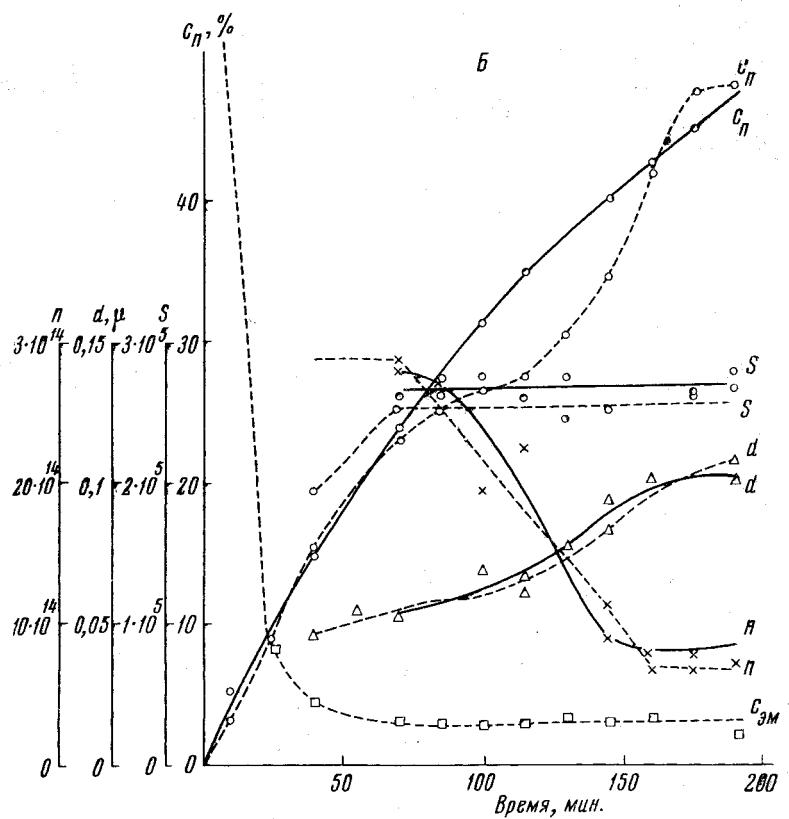


Рис. 3 Б, В

При введении мономера и эмульгатора в реакционную смесь в одинаковых соотношениях (первый и третий методы) число латексных частиц, образующихся после достижения определенного предела, оставалось постоянным (рис. 4) и практически не зависело от абсолютных количеств вводимого одновременно эмульгатора и мономера. Общая поверхность частиц по ходу синтеза при этом возрастала. Наоборот, большое увеличение соотношения эмульгатор : мономер, как это имело место в начале процесса по второму методу, привело к резкому увеличению числа частиц в начале процесса (рис. 3, B, кривая n), которое постепенно уменьшалось по мере добавления мономера, приближаясь при достижении заданного соотношения эмульгатора и мономера к числу частиц в латексах 1 и 3. При этом суммарная поверхность частиц в процессе синтеза латекса по второму методу оставалась постоянной. Такая зависимость наблюдалась для полимеров как содержащих, так и не содержащих МАК.

Эмульгатор, введенный в реакционную систему, расходовался на начальных стадиях процесса независимо от его содержания относительно мономера: во втором случае, когда это содержание было велико, он так же быстро израсходовался, как и в первом случае, когда его содержание было в 10 раз меньше; однако количество частиц при одной и той же концентрации латекса (23,4—23,8%) во втором случае было в 10 раз больше, чем в первом.

Таким образом, число частиц зависит от соотношения между количеством эмульгатора и мономера, а кинетика роста частиц латекса при одной и той же первоначальной концентрации эмульгатора в реакционной системе зависит от количества вводимого в нее мономера (сопоставление метода 1 и 2) и при одном и том же содержании мономера зависит от количества введенного эмульгатора (сопоставление методов 2 и 3). Предполагалось, что кинетика роста частиц, связанная с кинетикой изменения

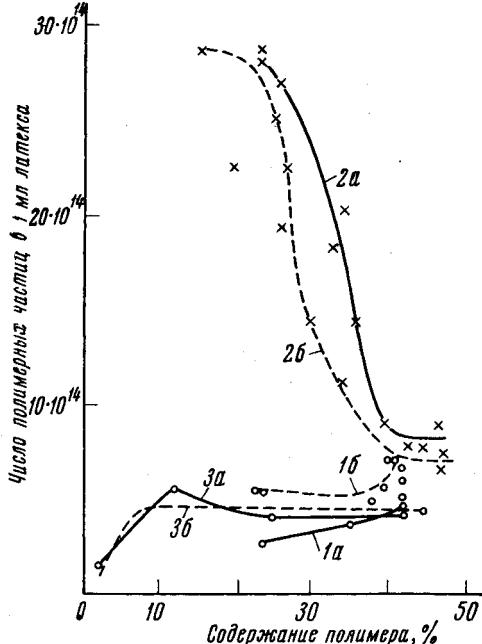


Рис. 4. Кинетика изменения числа полимерных частиц при синтезе латекса различными методами:

a — сополимер ММА — БА, б — сополимер ММА — БА — МАК, 1 — по первому, 2 — по второму, 3 — по третьему методам

Физико-химические свойства латексов

Латексы	Концентрация полимера, %	Мол. вес	Диаметр частиц, μ	Приблизительное число молекул в 1 глобуле	Устойчивость к электролитам, выраженная количеством мл		Механическая устойчивость коагулюма, г
					0,8%-ного CaCl_2	0,5%-ного CaCl_2	
1	41,15	726500	0,112	608	16,8	96,0	0,2439
2	47,39	228800	0,1002	1384	17,5	137	0,0934
3	43,75	234200	0,1264	2713	19,2	111,2	—
1a	38,84	667100	0,116	713	20,44	237,0	0,1757
2a	47,8	224700	0,1056	1690	22,6	375,0	0,1863
3a	45,1	182400	0,1258	3468	26,8	350	0,2384

поверхности дисперсной фазы, в сочетании с количеством мономера, поступающего в реакционную систему, должны влиять на молекулярный вес образующегося полимера, так как от этих двух факторов зависит отношение концентрации мономера к поверхности дисперсной фазы, т. е. скорость его диффузии в полимерно-мономерные частицы, где осуществляется рост цепей.

На рис. 5 показана кинетика изменения молекулярного веса полимера при полимеризации по различным методам. Из этого рисунка следует, что

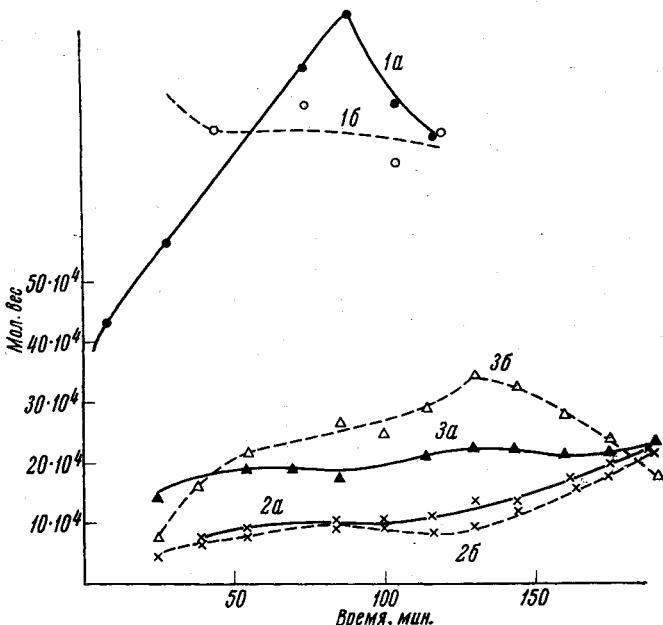


Рис. 5. Кинетика изменения молекулярного веса сополимера MMA — BA (a) и MMA — BA — MAK (b) при синтезе:

1 — по первому, 2 — по второму, 3 — по третьему методам

полимер с наибольшим молекулярным весом образуется в случае, когда отношение содержания мономера в реакционной системе к поверхности дисперсной фазы наибольшее (метод 1), и, наоборот, полимер с наименьшим молекулярным весом образуется в начале полимеризации по второму методу, когда это отношение наименьшее. При полимеризации по третьему методу отношение содержания мономера к суммарной поверхности частиц в начале процесса занимает среднее положение, в связи с чем в этом случае образуется полимер с молекулярным весом, имеющим промежуточное значение. К концу полимеризации молекулярный вес полимера, полученного по второму методу, повышается, что сопутствует объединению латексных частиц в более крупные (уменьшение числа частиц) и приближается к молекулярному весу полимера, полученного по третьему методу.

Следует отметить, что кинетика адсорбции эмульгатора не различалась для полимера, содержащего и не содержащего MAK, как это следует из рис. 3, A — B.

В случае сополимера MMA — BA, получаемого при инициировании полимеризации персульфатом (ион-радикалами SO_4^-), можно ожидать увеличения стабильности латекса при понижении молекулярного веса полимера за счет повышения полярности полимера в результате относительно большого содержания в нем группы SO_4^- . Точно так же следует ожидать увеличения коллоидной стабильности латексов сополимеров с MAK за счет их большей полярности. Действительно, из данных о коллоидной

стабильности латексов — устойчивости их к действию электролитов и механической стабильности, приведенных в таблице, следует, что латексы более низкомолекулярных полимеров БА — ММА и сополимеров БА — ММА — МАК более устойчивы как к электролитам, так и к механическому воздействию. На пониженную стабильность латекса более высокомолекулярного полимера указывает также тот факт, что при его синтезе по первому методу наблюдалось образование коагулума (1% к весу мономеров), что не имело места в других случаях.

Резюмируя результаты проведенной работы, можно прийти к заключению, что на молекулярный вес и коллоидную стабильность латексов данного состава, получаемых на основе мономеров, частично растворимых в воде, можно влиять, изменяя отношение мономера и эмульгатора в процессе синтеза: таким путем можно регулировать соотношение между числом частиц в объеме латекса (поверхностью дисперсной фазы) и концентрацией диффундирующего в них мономера, т. е. влиять на величину образующихся макромолекул. При инициировании полярными радикалами понижение молекулярного веса полимера может привести к повышению стабильности латексных частиц за счет их «самостабилизации». С другой стороны, на стабильность акрильных латексов можно влиять, изменения полярность полимера методом сополимеризации с сильно полярным мономером (МАК).

Найденная в работе зависимость числа частиц в объеме латекса от соотношения между концентрацией эмульгатора и мономера отличается от требуемой в соответствии с уравнением Смита — Юэрта [4], по которому количество частиц определяется только концентрацией эмульгатора и от содержания мономера не зависит. Это может быть связано с тем, что в работе [4] рассматривался неполярный мономер, практически нерасторимый в воде, а использованные в данной работе мономеры, характеризующиеся определенной полярностью, частично растворимы в воде.

Из проведенной работы следует, что при рассмотрении кинетики эмульсионной полимеризации необходимо учитывать полярность мономера, в зависимости от которой могут существенно меняться закономерности процесса.

Выводы

1. Изучена кинетика роста полимерных частиц при эмульсионной сополимеризации метилметакрилата с бутилакрилатом и метилметакрилата с бутилакрилатом и метакриловой кислотой в зависимости от соотношения между эмульгатором и мономером в процессе полимеризации.

2. Установлено, что от соотношения между эмульгатором и мономером в процессе полимеризации зависит кинетика роста частиц латекса данного состава, которая в свою очередь влияет на молекулярный вес полимера и коллоидную стабильность системы.

3. Коллоидная стабильность акрилатных латексов, полученных при инициировании полимеризации персульфатом, зависит от молекулярного веса полимера и от наличия в нем полярных (карбоксильных) групп.

4. Используя полученные в работе зависимости в технологии синтеза акрилатных латексов, можно существенно влиять на важнейшие технические свойства этих систем.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
25 XII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Елисеева, Н. Г. Жаркова, А. В. Чубарова, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., 7, 156, 1965.
2. В. И. Елисеева, П. И. Зубов, В. Ф. Малофьевская, Высокомолек. соед., 7, 1348, 1965.

3. В. И. Елисеева, К. М. Зурабян, А. Л. Зайдес, Докл. АН ССР, **162**, 1086, 1965.
4. W. F. Smith, R. H. Ewart, J. Chem. Phys., **16**, 592, 1948; R. H. Ewart, C. J. Carr, J. Phys. Chem., **58**, 640, 1954.
-

KINETICS OF PARTICLES GROWTH IN COURSE OF POLYMERIZATION AS FACTOR OF LATEX STABILITY

*V. E. Eliseeva, V. F. Malofeevskaya, A. S. Gerasimova,
Yu. A. Makarov, I. S. Izmailova, K. G. Orlova*

S u m m a r y

Kinetics of growth of polymer particles at emulsion copolymerization of methylmethacrylate with butylacrylate and methylmethacrylate with butylacrylate and methacrylic acid at the same composition of the starting mixture depends on emulsifier and monomer ration. The ration of emulsifier and monomer influences the molecular weight and colloid stability. The latter also depends on the polymer molecular weight and presence of polar (carboxyl) groups. When varying ratio of emulsifier and monomer the latex behaviour can be influenced.