

УДК 66.095.26:678.744

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ЧАСТИЦ ПРИ ЛАТЕКСНОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

*В. И. Елисеева, В. Ф. Малофеевская, А. С. Герасимова,
Ю. А. Макаров, И. Р. Измайлова*

Исследование эмульсионной полимеризации до сих пор проводилось главным образом на системах, используемых в промышленности при периодическом методе проведения процесса с одновременной загрузкой всех реагирующих компонентов, т. е. в присутствии эмульсии мономера. Однако в последнее время промышленный интерес приобрел непрерывный метод синтеза латексов, когда реагирующие компоненты вводятся в реакционную систему постепенно и процесс происходит в отсутствие капель мономерной эмульсии. Как нами выяснено в предыдущих работах на мономерах, значительно растворимых в воде, постепенное введение компонентов в систему при данной рецептуре существенно влияет на свойства образующих латексов [1—3].

Растворимости в воде мономеров, используемых в эмульсионной полимеризации, придается значение рядом исследователей [4—11]. Этот фактор влияет на коллоидную стабильность латексных систем [4], адсорбцию эмульгаторов [5], соотношение мономер : полимер в образующихся частицах [6], на механизм процесса, частично протекающего в водном растворе [7—11].

В настоящей работе изучена латексная полимеризация бутилметакрилата (БМА) — мономера, практически нерастворимого в воде, в зависимости от содержания его в реакционной системе и соотношения к эмульгатору. Полученные зависимости сопоставлены с полимеризацией акриловых мономеров, характеризующихся значительной растворимостью в воде.

Опыты по латексной полимеризации БМА проводили по трем методам, как это сделано в работе [1]: 1) с одновременным введением полного количества мономера и эмульгатора в реакционную систему в начале процесса; 2) с одновременным введением полного количества эмульгатора в начале и постепенной дозировкой мономера в процессе синтеза; 3) с постепенным введением эмульгатора и мономера в процессе синтеза, в постоянном соотношении, соответствующем заданному. Водорастворимый инициатор во всех случаях вводили в начале процесса; рецептура соответствовала использованной в работе [1].

Теми же методами, что и в работе [1], определяли изменение в процессе полимеризации содержания сухого вещества, концентрации мономеров, диаметра частиц, молекулярного веса полимера, поверхностного натяжения латекса. По этим данным рассчитывали число частиц в единице объема, поверхность образующейся полимерной фазы и концентрацию эмульгатора.

На рис. 1, а представлена кинетика эмульсионной полимеризации БМА, проведенной тремя методами. Для сопоставления на том же рисунке приведена кинетика полимеризации смеси метилметакрилат — бутилакрилат (ММА — БА) [1]. Как видно из кинетических кривых, закономерности в обоих случаях одинаковы: полимеризация по первому методу проис-

ходит со значительно большей скоростью, чем по второму и третьему, хотя при всех методах MMA — BA полимеризуются быстрее, чем БМА. В начале полимеризации по третьему методу наблюдается замедление процесса полимеризации БМА в большей степени, чем для MMA—BA.

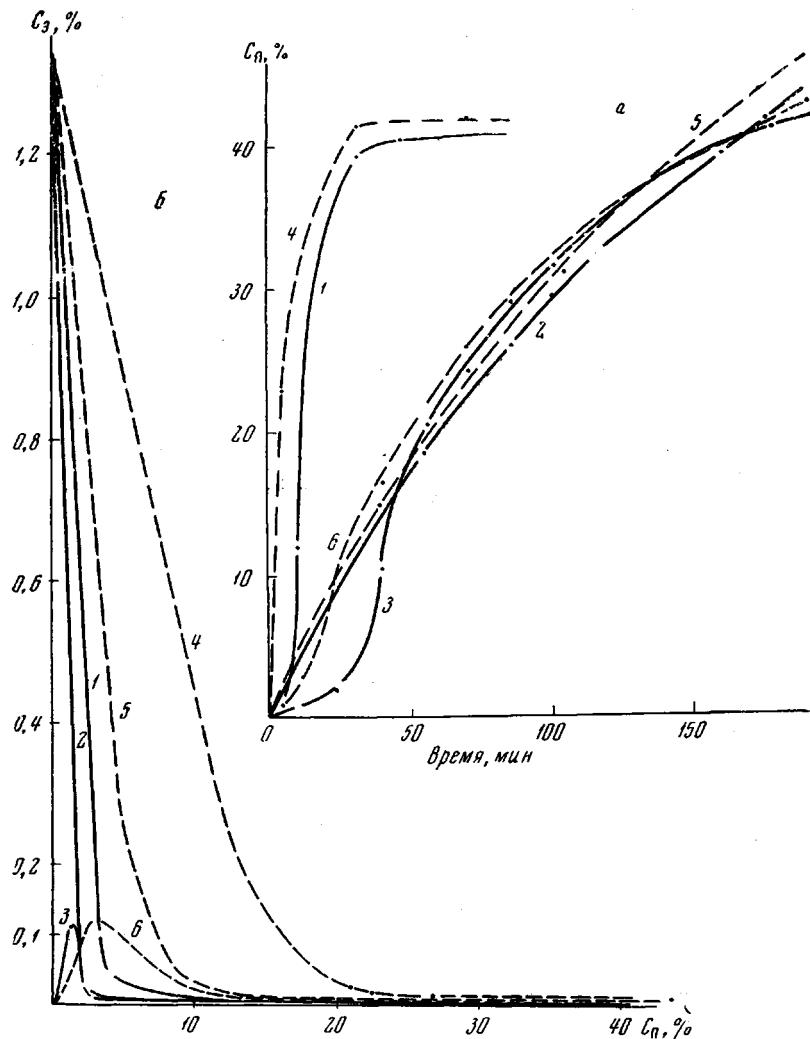


Рис. 1. Кинетика эмульсионной полимеризации (а) и адсорбции эмульгатора (сульфанола) в процессе эмульсионной полимеризации БМА и MMA — BA (б), проведенной тремя методами:
 1—3 — БМА; 4—6 — MMA — BA; 1, 4 — метод 1; 2, 5 — метод 2; 3, 6 — метод 3;
 c_p — концентрация полимера; c_s — концентрация эмульгатора

Так же как и в случае мономеров MMA и BA, при полимеризации БМА по первому и третьему методам латексные системы образовывались в самом начале. При полимеризации же по второму методу до 50%-ной конверсии (то концентрации латекса 24%) образовывались прозрачные, слегка опалесцирующие коллоидные растворы полимера, степень дисперсности которых не удавалось определить с помощью нифелометра.

На рис. 1, б приведена кинетика адсорбции эмульгатора в процессе полимеризации БМА и MMA — BA. Сопоставление двух первых методов, отличающихся содержанием мономеров в системе, показывает, что эмульгатор быстрее адсорбируется при втором методе полимеризации, протекающей при меньшем содержании мономера.

Скорость адсорбции эмульгатора увеличивается, как и следовало ожидать, при полимеризации более гидрофобного мономера (БМА) по всем трем методам.

Как видно из рис. 1, б, в начале полимеризации по третьему методу с постепенной дозировкой эмульгатора и мономера происходит накопление в системе эмульгатора до концентрации 0,1%, после чего он быстро исчерпывается образующейся полимерной фазой (кривые 3 и 6).

Из изотермы поверхностного натяжения (рис. 2) для использованного эмульгатора (сульфанола) критическая концентрация мицеллобразования (ККМ) соответствует концентрации 0,2%, откуда можно сделать вывод, что процесс полимеризации в этом случае протекает при концентрации эмульгатора ниже ККМ. Период накопления эмульгатора в системе до концентрации 0,1% соответствует замедлению процес-

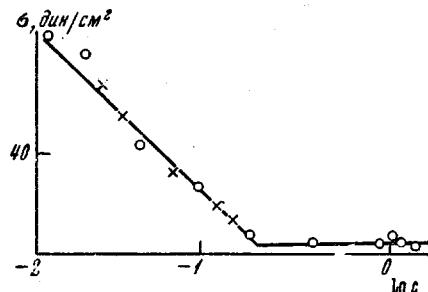


Рис. 2

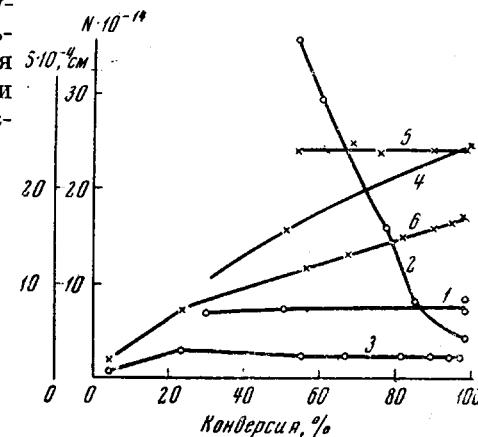


Рис. 3

Рис. 2. Изотерма поверхностного натяжения (σ) растворов сульфанола. c — концентрация сульфанола

Рис. 3. Изменение числа латексных частиц (N) в единице объема (1 мл) и поверхности (S) полимерной фазы при полимеризации БМА по трем методам

1—3 — N ; 4—6 — S ; 1, 4 — метод 1; 1, 2, 5 — метод 2; 3, 6 — метод 3

са полимеризации, значительному в случае БМА и незначительному в случае ММА — БА. Таким образом, концентрация эмульгатора имеет большее значение для полимеризации менее растворимого мономера, чем для более растворимого.

На рис. 3 представлено изменение числа частиц и поверхности полимерной фазы при полимеризации БМА по трем методам. Из рисунка видно, что так же как и для мономеров ММА — БМА [1] число частиц в единице объема остается постоянным при полимеризации по первому и третьему методам, т. е. в случаях, когда соотношение между мономером и эмульгатором, вводимыми в реакционную систему, одинаково; общая поверхность полимерной фазы при этих методах возрастает с увеличением концентрации латекса. При полимеризации по второму методу, когда эмульгатор вводится сразу, а мономер — постепенно, в начале образуется большое число мелких частиц, уменьшающихся с увеличением концентрации латекса таким образом, что поверхность полимерной фазы остается постоянной. К окончанию полимеризации (достижению одинаковой концентрации латекса) размер частиц и, соответственно, их число в единице объема

Таблица 1
Физико-химические свойства латекса БМА в зависимости от метода полимеризации

Метод полимеризации	Концентрация латекса, %	Диаметр частиц, мк	Мол. вес · 10⁻¹¹
1	41,0	0,10	25
2	40,1	0,11	4,5
3	41,3	0,15	6,2

латексов, полученных по всем трем методам, выравниваются. Однако различие в кинетике полимеризации и образования частиц приводит к получению латексов с различными свойствами, в частности, с различным молекулярным весом полимера и коллоидной стабильностью, как это следует из табл. 1.

Аналогичные данные получены нами и для акрилатных латексов, получаемых полимеризацией более растворимых мономеров [1, 3].

Представляло интерес сопоставить кинетику полимеризации различных мономеров по разным методам. Такое сопоставление сделано нами для полимеризации по первым двум методам четырех мономеров и их смесей: а) метилакрилат (МА) — бутилакрилат (БА) — акриловая кислота (АК) (62 : 35 : 3); б) метилметакрилат (ММА) — бутилакрилат (45 : 55); в) метилметакрилат — бутилакрилат — метакриловая кислота (МАК) (40 : 55 : 5); г) бутилметакрилат (100). Растворимость мономеров в воде: МА — 5,2%; БА — 0,16%; MMA — 1,5%; BMA — 0,0027%.

В табл. 2 приведены некоторые кинетические данные полимеризации указанных мономеров. Из этих данных следует, что число частиц, обра-

зующихся при втором методе полимеризации всех мономеров, больше числа частиц, образующихся при первом методе, но оно выравнивается при окончании процесса синтеза латекса. При одной и той же концентрации латекса суммарная поверхность полимерных частиц всегда меньше для системы, содержащей большее количество мономера (опыты 1а, 1а, 1б, 1б, 1в, 1в, 1г, 1г), но выравнивается для данной концентрации латексов при уравнении содержания в них мономеров (опыты 1а, 2а, 1б, 2б, 1в, 2в, 1г, 2г). По-видимому, это связано с тем, что величина поверхности полимерной фазы определяется соотношением между эмульгатором и полимером, а при наличии в системе мономера часть эмульгатора расходуется на его стабилизацию, что при данном содержании эмульгатора приводит к уменьшению поверхности полимерной фазы. Большая величина поверхности частиц латексов, полученных из более полярных мономеров по второму методу, по сравнению с первым методом, может быть связана с меньшим молекулярным весом полимера и дополнительной стабилизацией полимерных частиц за счет собственных полярных групп [2, 3].

Следует отметить, что в отличие от менее полярных мономеров (б, в, г) при полимеризации более полярных мономеров по второму методу, число частиц сохраняется постоянным (рис. 4), а суммарная поверхность полимерной фазы, как это следует из данных табл. 2, увеличивается. Учитывая, что эмульгатор практически полностью адсорбируется по этому методу в начале процесса, можно полагать, что поверхность в данном случае образуется не только за счет эмульгатора, но и вследствие полярности самого полимера.

Зависимость числа частиц в 1 мл и их суммарной поверхности от концентрации латекса для малорастворимых в воде мономеров показана на

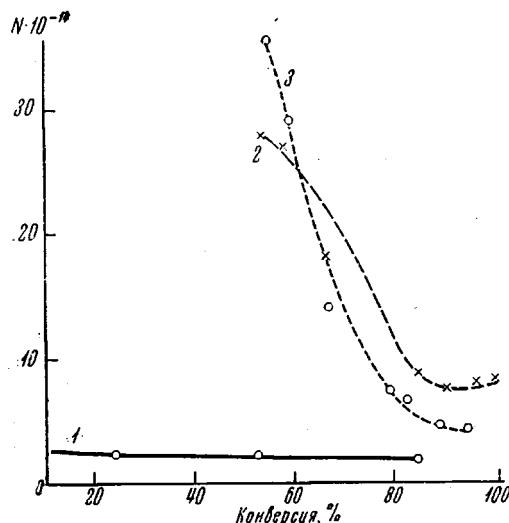


Рис. 4. Изменение числа латексных частиц (N) в единице объема по второму методу:
1 — МА — БА — АК; 2 — ММА — БА; 3 — БМА

Заниженное значение радиометрического \bar{M}_n по сравнению с \bar{M}_n по данным седиментационного анализа, по-видимому, связано с систематической ошибкой, которая вносится за счет различия изотопных эффектов реакций $RLi + H^3OR \rightarrow RH^3 + LiOR$ (получение эталона) и $R - CH = CH - CH_2 - Cat + H^3OR \rightarrow R - CH = CH - CH_2H^3 + CatOR$ (разрушение активного центра). Можно полагать, что в течение всей полимеризации каждая полимерная цепь несет на конце связь углерод — металл, которая по общепринятым представлениям является активной связью при полимеризации под влиянием катализаторов Циглера — Натта.

Таблица 2
Количество металлоорганических связей в *чис*-полибутадиене по данным дезактивации катализитического комплекса этанолом, содержащим OH³

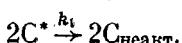
Опыт, №	Продолжительность полимеризации, мин.	I образца, имп/сек	I эталона, имп/сек	$\bar{M}_n \cdot 10^{-1}$ по радиометрии	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$ по МВР	Число связей Me — C на макромолекулу
H-3	32	3,80	340	74,5	30,9	0,415
H-4	120	2,95	346	93	43,1	0,418

Таблица 3
Данные для определения константы скорости роста полимерной цепи при полимеризации бутадиена на TiH₂Cl₂ + ТИБА

Опыт, №	Температура, °C	[C ₄ H ₆], моль/л	[Ti] · 10 ³ , моль/л	$\frac{[Al]_{акт}}{[Ti]}$	C ₀ · 10 ⁴ , моль/л	w ₀ · 10 ⁴ , моль/л · сек	k _p , сек ⁻¹
В-22	10	0,5	1,0	7,78	0,437	11,2	2,67
Г-41	10	0,5	0,5	8,0	0,123	12,3	11,33
Б-21	20	0,5	1,0	6,0	0,549	17,9	3,34
Б-23	20	0,5	0,5	6,0	0,131	6,85	5,34
Б-27	20	0,32	1,0	6,0	0,219	9,15	4,00
Б-35	20	1,0	1,0	5,0	1,000	36,6	3,66
Б-45	20	0,5	1,0	6,0	1,000	50,5	5,01
Б-19	20	0,5	1,0	6,0	0,956	36,6	3,84
Г-3	20	0,5	0,5	6,0	0,324	11,2	3,50
Г-4	20	0,5	0,5	6,5	0,460	13,8	3,84
Г-5	20	0,5	0,5	7,0	0,594	15,8	2,67
Б-32	30	0,5	1,0	6,0	0,412	8,95	6,40
Б-33	30	0,5	0,5	6,0	0,180	15,7	8,67
Г-8	30	0,5	0,5	6,5	0,258	26,7	10,32
Г-7	30	0,5	0,5	7,0	0,179	17,5	9,85
Г-10	40	0,5	0,5	6,5	0,310	51,7	16,7
Г-42	40	0,5	0,5	7,0	0,506	28,5	5,66

Предлагаемая кинетическая схема полимеризации, включающая быстрое инициирование, отсутствие реакций кинетического обрыва и передачи цепи и наличие обратимой дезактивации активных центров, позволяет осуществить количественное описание изучаемого процесса.

Максимум на кривой скорости полимеризации достигается через 1—2 мин. (рис. 1), что указывает на окончание инициирования к этому моменту. Наша методика не позволяла изучать скорость столь быстрой реакции инициирования; чтобы определить то значение скорости полимеризации, когда в процессе принимают участие все полимерные цепи, присущие в системе, мы экстраполировали к $t = 0$ по закону второго порядка (рис. 2) величины скорости полимеризации w_t , полученные после окончания инициирования, когда число молекул в системе уже не меняется (табл. 1) и скорость полимеризации изменяется лишь за счет бимолекулярной дезактивации активных центров:



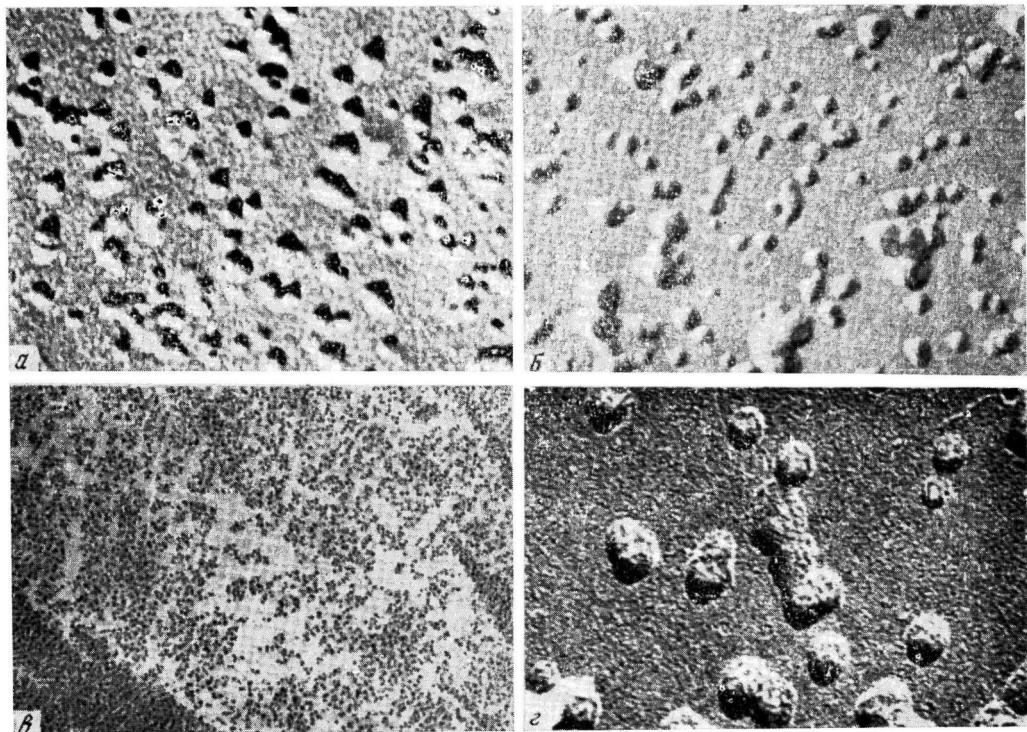


Рис. 5. Электронно-микроскопические фотографии частиц латекса на разных стадиях эмульсионной полимеризации для ММА — БА по методам 1 и 2
 а — метод 1, 1 стадия ($\times 30\,000$); б — метод 1, готовый латекс ($\times 27\,000$); в — метод 2, 2 стадия (концентрация полимера 0,37%) ($\times 28\,000$); г — метод 2, готовый латекс ($\times 30\,000$)

рис. 3. Электронные фотографии частиц латексов на основе мономера «б» на различных стадиях процесса полимеризации по первому и второму методам приведены на рис. 5.

Из сопоставления фотографий *a* и *b* отчетливо видно, что частицы готового латекса в случае полимеризации по второму методу образуются в результате коалесценции частиц, возникающих в начале процесса. Фотографии *e* и *g* также указывают на сложную структуру образующихся латексных частиц.

В связи с тем, что поверхность полимерной фазы в единице объема в основном определяется соотношением между эмульгатором и мономером, при данном содержании эмульгатора число частиц должно уменьшаться с увеличением скорости полимеризации, т. е. скорости образования поверхности полимерной фазы. Действительно, графическое изображение зависимости числа частиц в 1 мл латекса (N) и коэффициента полимеризации (\bar{P}) для латексов б, в и г 22–24%-ной концентрации (рис. 6) выражается кривой

$$N = \frac{k}{\bar{P}^\alpha} \quad (1)$$

Так как при данной концентрации инициатора степень полимеризации пропорциональна скорости полимеризации (w), то в общем случае

$$\bar{P}aw \propto k_p[M], \quad (2)$$

$$N \propto \frac{k}{k_p^\alpha [M]^\alpha},$$

где $[M]$ — концентрация мономера в местах реакции

$$N \propto \frac{k}{[M]^\alpha}. \quad (3)$$

Если при данной концентрации латекса число частиц в 1 мл обратно пропорционально среднему объему частиц V , $N \propto 1/V$, то из уравнения (2), следует, что

$$V \propto \bar{P} \propto k_p^\alpha [M]^\alpha \quad (4)$$

Выведенные зависимости (1) — (4), с одной стороны, позволили сделать практически важный вывод для технологии латексной полимеризации, так как они дали возможность предвидеть и регулировать протекание процесса: изменением скорости введения мономера в реакционную систему в зависимости от его реакционной способности и растворимости в воде оказалось возможным влиять на коллоидные свойства латекса и молекулярный вес образующегося полимера. С другой стороны, из полученных данных следует, что местом полимеризации, по крайней мере для второго метода, являются не дискретная латексная частица, как это предполагается в работе [10], а первичные частицы, флокулирующие затем с образованием латексных частиц. Это наглядно демонстрируется данными рис. 4 и электронными фотографиями нанесенных частиц на разных стадиях полимеризации (рис. 5, *a* и *b*).

Постоянство числа частиц при первом методе полимеризации говорит как будто в пользу предположения, что местом полимеризации является дискретная латексная частица. Однако электронно-микроскопическое исследование частиц этих латексов (рис. 5, *e* и *g*) показывает, что и они образуются из первичных частиц, что согласуется с данными работ [12, 13].

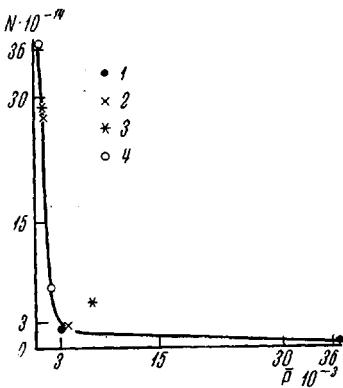


Рис. 6. Зависимость числа образующихся латексных частиц (N) в 1 мл при эмульсионной полимеризации МА — BA — AK, MMA — BA и BMA от коэффициента полимеризации (\bar{P}):

1 — MA — BA — AK; 2 — MMA — BA — MAK; 3 — MMA — BA; 4 — BMA

Таблица 2

Кинетические данные полимеризации различных мономеров по первому и второму методам

Опыт, №	Использованные мономеры и их мольное соотношение	Концентрация латекса, вес. %	Содержание мономера в латексе, вес. %		Содержание эмульгатора в латексе, вес. %	Содержание инициатора, моли	Диаметр частиц, мк	Число частиц в 1 л.·10 ⁻⁴	Суммарная поверхность полимерной фазы в 1 м.л. латекса см ² ·10 ⁻³	Коэффициент полимеризации полим., $\bar{P} \cdot 10^{-4}$
			в начальный момент	при данной концентрации латекса						
1а	МА — ВА — МАК 62 : 35 : 3	21,6	40	18,6	0,67	6·10 ⁻⁴	0,19	0,54	64,8	36,8
1а	То же	34,0	40	1,5	0,67	6·10 ⁻⁴	0,24	0,56	96,3	—
2а	» »	21,36	0	2,7	0,67	6·10 ⁻⁴	0,12	2,4	109,4	3,1
2а	» »	38,6	0	3,5	0,67	6·10 ⁻⁴	0,15	1,9	135,0	4,0
1б	MMA — BA 45 : 55	23,4	40	20,2	1,33	2·10 ⁻³	0,11	2,7	120,1	3,8
1б	То же	42,4	40	0,38	1,33	2·10 ⁻³	0,12	4,7	211,5	8,5
2б	» »	23,3	0	0,71	1,33	2·10 ⁻³	0,05	28,0	263,2	0,9
2б	» »	42,1	0	0,66	1,33	2·10 ⁻³	0,10	8,0	248,0	1,8
1в	MMA — BA — МАК 42 : 55 : 3	23,4	40	19,16	1,33	2·10 ⁻³	0,1	5,5	155,7	7,0
1в	То же	41,6	40	0,1	1,33	2·10 ⁻³	0,12	4,05	186,3	7,2
2в	» »	22,7	0	0,44	1,33	2·10 ⁻³	0,05	28,8	256,0	0,8
2в	» »	41,7	0	0,8	1,33	2·10 ⁻³	0,1	5,4	191,0	1,5
1г	BMA	21,2	40	19,5	1,33	2·10 ⁻³	0,08	7,3	154,3	1,8
1г	То же	41,0	40	0,88	1,33	2·10 ⁻³	0,10	7,4	241,0	1,7
2г	» »	24,3	0	0,45	1,33	2·10 ⁻³	0,05	36,6	202,0	0,3
2г	» »	42,5	0	0,76	1,32	2·10 ⁻³	0,12	7,4	207,0	0,33

Выводы

1. При латексной полимеризации бутилметакрилата, практически нерастворимого в воде мономера, число образующихся частиц при данном содержании эмульгатора находится в обратной зависимости от содержания мономера в реакционной системе, так же как и в случае полимеризации мономеров, более растворимых в воде.

2. При данном содержании эмульгатора и инициатора существует количественная зависимость между числом образующихся частиц (N) и коэффициентом полимеризации (\bar{P}), выражаясь соотношением $N \propto \frac{1}{\bar{P}^\alpha}$.

Для данного мономера коэффициент полимеризации повышается с увеличением скорости введения мономера в систему, достигая максимального значения при одновременном его введении в начале процесса.

3. При полимеризации с постепенным введением мономера в раствор эмульгатора частицы конечного латекса возникают в результате флокуляции растущих частиц, образовавшихся на первых стадиях процесса. Флокуляция частиц происходит в случае малорастворимых мономеров при постоянстве общей поверхности полимерной фазы, определяемой содержанием эмульгатора, адсорбируемого в начале процесса.

4. С увеличением растворимости в воде (полярности) мономера уменьшается влияние эмульгатора на скорость полимеризации и число образующихся частиц в связи с дополнительной возможностью образования поверхности полимера вследствие собственной полярности.

5. Выявленные в работе зависимости имеют важное значение для технологии производства латексных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Елисеева, В. Ф. Малофеевская, А. С. Герасимова, Ю. А. Макаров, И. С. Измайлова, К. О. Орлова, Высокомолек. соед., А9, 730, 1967.
2. В. И. Елисеева, Н. Г. Жаркова, А. В. Чубарова, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., 7, 156, 1965.
3. В. И. Елисеева, П. И. Зубов, В. Ф. Малофеевская, Высокомолек. соед., 7, 1348, 1965.
4. Т. В. Бакаева, В. И. Елисеева, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., 8, 1073, 1966.
5. W. N. MacLay, J. Paint Technol., 39, 156, 506, 1967.
6. H. Gerrens, Dechema — Monographien, 1966, Bd 49.
7. D. H. Napper, A. E. Alexander, J. Polymer Sci., 61, 131, 1962.
8. A. E. Alexander, J. Oil and Chem. Assoc., 49, 187, 1966.
9. D. H. Napper, A. G. Parts J. Polymer Sci., 61, 113, 1962.
10. S. Okamura, T. Motogama, J. Polymer Sci., 58, 221, 1962.
11. R. M. Fitch, Offic. Digest. J. Paint. Technol., 37, 2, 39, 1965.
12. Г. Кришан, М. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 5, 535, 1963.
13. В. И. Елисеева, Н. Г. Жаркова, Э. И. Евко, В. М. Лукьянович, Высокомолек. соед., А9, 12, 1967.

KINETICS OF PARTICLES FORMATION AT EMULSION POLYMERIZATION OF ACRYLIC MONOMERS

*V. I. Eliseeva, V. F. Malofeevskaya, A. S. Gerastmova, Yu. A. Makarov,
I. R. Izmailova*

Summary

Kinetics of latex polymerization have been studied in dependence on monomer content and polarity. For constant emulsifier concentration number of latex particles per volume unit is reverse to monomer reactivity, polymerization rate and polymer molecular weight regulated by rate of monomer introduction into the system.