

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) ХII

СОЕДИНЕНИЯ

1970

№ 7

УДК 541.64:678-13:678.744

ОСОБЕННОСТИ ЛАТЕКСНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ С МЕТИЛОЛМЕТАКРИЛАМИДОМ

В. И. Елисеева, С. А. Петрова

Как было показано в работах [1, 2], при сополимеризации низших алкилакрилатов с метилолметакриламидом (ММАА) в отсутствие эмульгатора при инициировании персульфатом аммония могут быть получены коллоидно-стабильные латексы, по своим физико-химическим свойствам не отличающиеся от обычных, получаемых в присутствии эмульгатора. На коллоидные свойства этих латексов оказывает влияние метод дозировки мономера, молекулярный вес полимера и содержание в нем функциональных групп (метилоламидных). Введение MMAA в состав сополимера оказывает стабилизующее действие на латексы, и с увеличением содержания его в сополимере увеличивается их стабильность.

В настоящей работе исследованы кинетика процесса, а также механизм образования, роста и стабилизации латексных частиц при сополимеризации в водной фазе этилакрилата (ЭА) с MMAA.

Результаты и их обсуждение

Особенностью MMAA как сомономера в процессе эмульсионной сополимеризации с обычными мономерами является его преимущественная растворимость в водной фазе. Нами показано, что при соотношении ЭА : вода = 1 : 1,5 и температуре 60° растворимость MMAA в воде в 10 раз превышает его растворимость в ЭА. Для исследования механизма образования частиц был использован метод эмульсионной полимеризации с постепенной дозировкой мономеров и инициатора при доступе воздуха по следующей рецептуре: этилакрилат — 100,0; метилолметакриламид — 0—5,0; персульфат аммония — 1,0; третичный додецилмеркаптан — 1,0; вода — 295,0 вес. ч.

Кроме того, проводили опыты по той рецептуре, но с использованием затравочного латекса, в качестве которого был взят латекс сополимера бутилакрилат — метилметакрилат — метакриловая кислота (60 : 35 : 5), полученный путем эмульсионной сополимеризации в присутствии сульфанола (3% от веса мономеров). Разбавленный затравочный латекс, в котором проводили полимеризацию, имел следующие характеристики: сухой остаток — 1,04%; поверхностное натяжение — 58,7 эрг/см²; диаметр частиц — 0,045 мк, число частиц в 1 мл латекса — 1,67 · 10¹⁴.

В процессе полимеризации отбирали пробы, в которых определяли поверхностное натяжение методом отрыва кольца на приборе Дю-Ни, размер частиц — методом светорассеяния на нефелометре ФЭКН-57 и рассчитывали число частиц в 1 мл латекса.

Полученные результаты представлены на рис. 1 и в таблице.

Из данных рис. 1, а можно судить о том, что полимеризация ЭА (растворимость в воде 2,6%) в отсутствие эмульгатора начинается в водном растворе как при затравочной полимеризации, так и без затравки. В начальный период образуются поверхностно-активные олигомеры и радикалы, дифильность которых, очевидно, обусловлена наличием на концах цепей остатка инициатора — групп SO₄⁻, что приводит к значительному понижению поверхностного натяжения системы. Это подтверждается высоким значением ξ -потенциала частиц, составляющим — 160 мв. В последующем, при достижении определенного молекулярного веса полимерных цепей, они, видимо, агрегируются, и, таким образом, зарождаются латексные частицы, что следует из данных таблицы. Наряду с адсорбией поверхностью

частиц поверхностно-активных олигомеров и радикалов происходит их дальнейшее образование в водной фазе, о чем свидетельствует кинетика изменения σ в процессе полимеризации (рис. 1).

Из полученных результатов можно сделать вывод, что основным местом полимеризации ЭА без затравки в отсутствие эмульгатора является водная

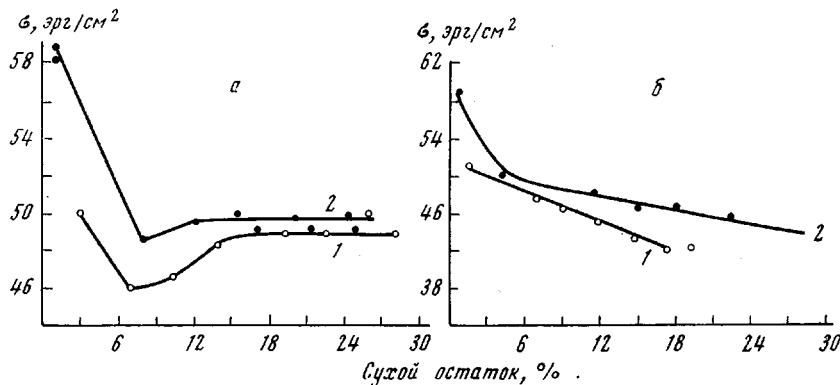


Рис. 1. Изменение поверхностного натяжения (σ) в процессе безэмульгаторной полимеризации ЭА (а) и сополимеризации ЭА с ММАА (б): 1 — без затравки; 2 — с затравкой

фаза, о чем также свидетельствует увеличение числа частиц в 1 мл латекса, особенно в начале процесса (таблица).

При затравочной полимеризации ЭА число частиц в 1 мл латекса с увеличением конверсии остается практически постоянным и равным числу частиц затравочного латекса (таблица). В этом случае образующиеся поверхностно-активные олигомеры и радикалы адсорбируются поверхностью частиц затравочного латекса. На это указывает увеличение их размера в процессе синтеза.

В случае сополимеризации ЭА с ММАА (рис. 1, б) без затравки (кривая 1) и с затравочным латексом (кривая 2) поверхностное натяжение

Рост частиц и изменение их числа в 1 мл латекса в процессе безэмульгаторной полимеризации ЭА и его сополимеризации с ММАА

Без затравки			С затравкой		
сухой остаток латекса, %	диаметр частиц, мк	число частиц в 1 мл латекса $\cdot 10^{-14}$	сухой остаток латекса, %	диаметр частиц, мк	число частиц в 1 мл латекса $\cdot 10^{-14}$
3,08	0,10	0,56	1,04 (затравка)	0,04	1,67
6,9	0,11	0,94	7,95	0,10	1,52
10,35	0,12	1,11	12,12	0,11	1,70
13,9	0,12	1,31	15,45	0,12	1,69
17,1	0,13	1,45	17,1	0,12	1,85
19,3	0,13	1,50	20,0	0,13	1,68

Гомополимеризация ЭА

3,08	0,10	0,56	1,04 (затравка)	0,04	1,67
6,9	0,11	0,94	7,95	0,10	1,52
10,35	0,12	1,11	12,12	0,11	1,70
13,9	0,12	1,31	15,45	0,12	1,69
17,1	0,13	1,45	17,1	0,12	1,85
19,3	0,13	1,50	20,0	0,13	1,68

Сополимеризация ЭА и ММАА

1,865	0,07	0,90	1,04 (затравка)	0,04	1,67
4,315	0,10	0,80	5,82	0,09	1,68
6,98	0,11	0,92	11,57	0,10	2,55
9,35	0,12	0,98	15,2	0,10	2,56
12,05	0,13	1,02	18,3	0,11	2,41
13,95	0,13	1,13	22,4	0,12	2,18
15,05	0,14	1,09			
17,3	0,14	1,05			
19,35	0,15	1,06			

падает в течение всего процесса, а диаметр частиц увеличивается с конверсией. Число частиц в случае беззатравочной полимеризации после достижения некоторого значения остается практически постоянным (таблица). В случае затравочной полимеризации в начальный период, когда идет резкое понижение поверхностного натяжения, оно остается равным числу

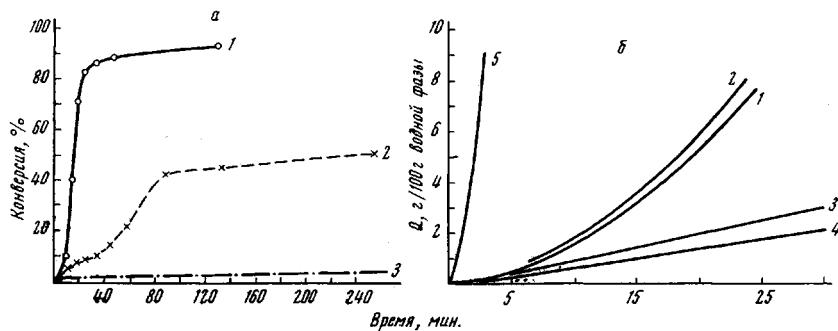


Рис. 2. Кинетические кривые безэмulsionаторной сополимеризации ЭА с различными количествами ММАА при доступе (а) и без доступа кислорода (б)

а: 1 — ЭА + 7% ММАА; 2 — ЭА + 5% ММАА; 3 — 3% ММАА; б: 1 — ЭА + 3% ММАА; 2 — ЭА; 3 — ЭА + 5% ММАА; 4 — ЭА + 7% ММАА; 5 — ЭА + 1,5% Е-30 (эмulsionатор). Q — количество образовавшегося полимера в г на 100 г водной фазы

частиц затравочного латекса, а в дальнейшем общее число частиц увеличивается на число частиц, образующихся при полимеризации без затравки, и сохраняется приблизительно постоянным. Из всего этого можно заключить, что при безэмulsionаторной сополимеризации ЭА с ММАА зарождение частиц происходит так же, как и в случае безэмulsionаторной полимеризации ЭА, и при введении затравки этот механизм сохраняется. Это значит, что независимо от наличия частиц затравочного латекса, в водной фазе, содержащей хорошо растворимый мономер — ММАА, — зарождаются новые частицы. В этом случае сдвиг гидрофильно-гидрофобного баланса образующихся в водной фазе олигомеров в сторону гидрофильной части приводит к дополнительной «самостабилизации» образовавшихся агрегатов за счет большей гидрофилизации их поверхности; на это указывает значение ξ -потенциала их частиц, равное — 110 мв (меньшее, чем в случае безэмulsionаторной гомополимеризации ЭА). Меньшее значение межфазного натяжения на поверхности агрегатов метилолсодержащих олигомеров (или радикалов) способствует большей диффузии в них мономеров из водной фазы и, таким образом, смещает процесс полимеризации в объем частиц.

Для изучения кинетики процесса в зависимости от содержания метилолметакриламида в реакционной системе при доступе кислорода была проведена безэмulsionаторная сополимеризация, при 65° в реакторе, приспособленном для отбора проб, с одновременным введением полного количества всех компонентов в реактор по следующей рецептуре *: ЭА — 100,0; ММАА — 3,0; 5,0 и 7,0; третичный додецилмеркаптан — 0,5; персульфат аммония — 0,25; вода — 295,0 вес. ч.

Полученные кинетические кривые представлены на рис. 2, а, из которого видно, что увеличение количества метилолметакриламида в сополимере приводит к ускорению процесса полимеризации **. Это может быть

* Эти опыты проводили совместно с Л. В. Козловым.

** Следует отметить, что при одновременной дозировке компонентов в реакционную смесь не удалось получить стабильных латексов [3].

связано с увеличением гидрофилизации поверхности образующихся частиц при введении в макромолекулы фрагментов метилолметакриламида (аналогичный эффект достигается в случае гидрофобных мономеров увеличением количества эмульгатора в системе). Гидрофилизация поверхности приводит к уменьшению поверхностного натяжения на границе с водной фазой и повышает концентрацию мономера в частицах, что приводит к повышению скорости полимеризации [4, 5].

В связи с полученными результатами представляло интерес сопоставить кинетику бескислородной сополимеризации ЭА с различными количествами ММАА с кинетикой полимеризации одного ЭА с эмульгатором и без него. Для этого было проведено дилатометрическое исследование в бескислородных условиях кинетики сополимеризации ЭА с различными количествами ММАА в водной фазе без эмульгатора и полимеризации одного ЭА в присутствии эмульгатора Е-30 (натриевой соли сульфокислот жирного ряда C_{12} — C_{18}) и без него, а также определена энергия активации этих процессов. Опыты проводили с использованием рецептуры, указанной выше (для метода постепенной дозировки мономеров), но с изменением соотношения фаз до 1 : 4 (органическая фаза : вода).

Полученные кинетические кривые представлены на рис. 2, б.

Как видно из этого рисунка, при безэмульгаторной полимеризации ЭА скорость процесса значительно ниже, чем при полимеризации в присутствии эмульгатора (1,5% Е-30). При сополимеризации ЭА с ММАА без доступа кислорода воздуха в отсутствие эмульгатора скорость полимеризации замедляется с увеличением количества вводимого в реакцию ММАА, т. е. наблюдается обратное влияние этого мономера на скорость процесса по сравнению с полимеризацией при доступе кислорода. По-видимому, это различие может

Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости полимеризации от обратной температуры:

1 и 2 — гомополимеризация ЭА в присутствии 1,5% Е-30 и без него (соответственно); 3 — безэмульгаторная сополимеризация ЭА с 7% ММАА

быть объяснено преимущественным протеканием полимеризации ММАА в водной фазе при отсутствии ингибирующего действия на такую полимеризацию кислорода (ингибирующее влияние кислорода на полимеризацию водорастворимых мономеров в водной фазе описано в [6]). То, что ММАА в бескислородных условиях полимеризуется в основном в водной фазе, подтверждает также повышение вязкости реакционной системы, чего не наблюдается при полимеризации в присутствии кислорода.

При наличии в системе эмульгатора гомополимеризация ЭА идет в полимерно-мономерных частицах, что согласно существующим представлениям приводит к значительному ускорению процесса полимеризации.

Для определения энергии активации сополимеризации ЭА с ММАА в отсутствие эмульгатора и гомополимеризации ЭА в присутствии эмульгатора и без него изучали кинетику процесса в интервале температур 31—60°. Зависимость логарифма константы скорости полимеризации от температуры для конверсии 4% показана на рис. 3.

Полученные значения энергии активации изученных процессов приведены ниже. (Для случая сополимеризации ЭА с 7% ММАА соотношение фаз изменено в связи с увеличением вязкости системы в процессе полимеризации при соотношении фаз 1 : 4)

Мономеры	ЭА	ЭА	ЭА + 7% ММАА
Эмульгатор	1,5% Е-30	нет	нет
Соотношение фаз	1 : 4	1 : 4	1 : 9
Энергия активации, ккал/моль	12,9	27,1	24,9

Высокое значение энергии активации гомополимеризации ЭА в отсутствие эмульгатора (27,1 ккал/моль) и энергии активации при сополимеризации ЭА с 7% ММАА (24,9 ккал/моль) подтверждает сделанные ранее выводы о том, что в отсутствие кислорода процесс протекает в обоих случаях в водном растворе. Введение в систему эмульгатора при гомополимеризации ЭА приводит к резкому снижению энергии активации полимеризации (12,9 ккал/моль) [7]. Такое расхождение в значениях энергии активации указывает на различие топохимических особенностей обоих процессов.

Можно высказать предположение, что при доступе кислорода, когда полимеризация ММАА в водной фазе тормозится, безэмульгаторный процесс также сдвигается в частицы, что подтверждается данными рис. 2, а, показывающими ускоряющее влияние ММАА на процесс его сополимеризации с ЭА в водной фазе в условиях доступа кислорода.

Выводы

1. Показано, что при регулированной меркаптаном полимеризации этилакрилата в водной фазе в отсутствие специально вводимого эмульгатора при достаточно высоком расходе инициатора (персульфата аммония) может образоваться латекс низкомолекулярного полимера. Основным местом полимеризации при этом является водная фаза, в которой образуются поверхностно-активные олигомеры, выпадающие из водного раствора и агрегирующиеся в частицы.

2. Введение в указанную реакционную систему преимущественно растворимого в воде метилолметакриламида в условиях доступа кислорода, ускоряет полимеризацию, смещая место ее протекания в объем образовавшихся частиц; это может происходить в связи с гидрофилизацией поверхности частиц сополимеризующимся водорастворимым компонентом и увеличением концентрации в них мономера.

3. При сополимеризации этилакрилата с метилолметакриламидом в отсутствие кислорода и без эмульгатора процесс сдвигается в водную фазу (по сравнению с полимеризацией этилакрилата в присутствии эмульгатора).

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
20 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Елисеева, С. А. Петрова, И. С. Пинская, Лакокрасочные материалы и их применение, 1968, № 1, 11.
2. В. И. Елисеева, И. В. Назарова, С. А. Петрова, Коллоидн. ж., 30, 37, 1968.
3. В. И. Елисеева, В. Ф. Малофеевская, А. С. Герасимова, Ю. А. Махаров, И. С. Измайлова, К. Г. Орлова, Высокомолек. соед., А9, 730, 1967.
4. M. Morton, S. Kaizerman, M. W. Altier, J. Colloid. Sci., 9, 300, 1954.
5. H. Gerrens, Dechema Monographien, 1964, 49, NR 859—875.
6. G. Ozols, A. G. Parts, Makromolek. Chem., 115, 223, 1968.
7. С. С. Медведев, Сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, изд-во «Наука», 1968, стр. 11.

LATEX COPOLYMERIZATION OF ACRYLIC MONOMERS WITH METHYLOLMETHACRYLAMIDE

V. I. Eliseeva, S. A. Petrova

Summary

It have been studied reaction kinetics and mechanism of rising, growth and stabilization of the latex particles at homopolymerization of ethylacrylate and its copolymerization with methylolmethacrylamide in aqueous phase without special emulsifier in presence and in absence of air.