

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1976

УДК 541(127+64) : 547.39

### КИНЕТИКА ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛАКРИЛАТА

*B. И. Елисеева, А. Мамадалиев, А. В. Зуйков*

Изучена кинетика эмульсионной полимеризации этилакрилата. Показано, что скорость полимеризации на постоянном участке описывается уравнением  $w = k c_{\text{эм}}^x c_{\text{ин}}^{0.5}$ , где  $x$  изменяется от 0,2 до 0,4 для эмульгаторов различной природы. Постоянный участок скорости продолжается после исчезновения мономерной фазы и характеризуется непостоянством числа частиц. Установленные отклонения от «классической» кинетики связаны со сложной структурой частиц и перераспределением мономера между «живыми» и «мертвыми» первичными глобулами после исчезновения мономерной фазы.

Ранее нами было показано, что в отличие от закономерностей эмульсионной полимеризации, установленных для стирола, скорость полимеризации этилакрилата (ЭА) не коррелирует с числом частиц [1].

В настоящей работе выяснены причины этого несоответствия и изучена зависимость скорости полимеризации того же мономера от концентрации инициатора и эмульгаторов различной природы. Кинетику полимеризации сопоставляли с равновесной концентрацией мономера в частицах, определенной методом измерения упругости пара мономера [2]. Проводили опыты по изучению кинетики изменения суммарной поверхности методом адсорбционного титрования [3]. Полученные результаты позволили высказать новое представление о механизме и кинетике эмульсионной полимеризации полярных мономеров.

ЭА дважды перегоняли в вакууме, отбирали фракцию с т.кип. 42,5°/100 тор. Персульфат аммония (ПСА) марки х.ч. дважды перекристаллизовывали из водного раствора. Эмульгаторы применяли трех типов: анионоактивный – лаурилсульфат натрия фирмы «Serva» ФРГ, подвергавшийся дополнительной очистке; неионный эмульгатор С-30 – оксигидрированный цетиловый спирт  $C_{17}H_{35}(CH_2CH_2O)_{30}OH$ , чистота которого обеспечивалась в процессе синтеза, и эмульгатор смешанного типа СОС-10, представляющий собой сульфатированный полиоксигидрированный жирный спирт ( $C_{18}$ , степень оксигидрирования 10).

Для изучения кинетики полимеризации применяли дилатометр, приспособленный для отбора проб, принцип работы которого описан нами ранее [1].

Для определения числа частиц использовали метод поточной ультрамикроскопии [4]. В качестве источника света применяли ртутную лампу марки ДРШ-250. Микроскоп регистрировал частицы диаметром свыше 40 нм. Расчет числа частиц  $N$  производился по формуле  $N = an/v$ , где  $a$  – величина, постоянная для каждого отверстия диафрагмы,  $n$  – число вспышек света,  $v$  – объем латекса, прошедший за время счета частиц через кювету.

Использовали электронный микроскоп марки УЭМВ-100В. Отобранный пробу подвергали радиационному облучению на источнике  $^{60}Co$ , затем разбавляли водой до концентрации 0,01% и микропипеткой наносили каплю раствора на медную сетку с коллоидевой пленкой-подложкой.

Для определения равновесного набухания полимера в мономере использовали методику Вензо [2], в основе которой лежит измерение равно-

весной концентрации мономера в частицах по упругости пара мономера над латексом. Методика позволяет также рассчитать параметр Флори — Хаггинса  $\mu$  и межфазное натяжение  $\gamma$  на границе частица — вода.

Полимеризацию проводили при  $45^\circ$  в атмосфере аргона при соотношении мономер : вода = 1 : 9;  $[\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8] = (0,44—4,4) \cdot 10^{-3}$  [лаурилсульфат натрия] =  $(1,04—55,2) \cdot 10^{-3}$ ,  $[\text{C}-30] = (1,92—11,9) \cdot 10^{-3}$ ,  $[\text{СОС}-10] = (0,456—21,7) \cdot 10^{-3}$  моль/л.

На рис. 1 и 2 приведены кривые зависимости конверсия — время  $\theta-t$  и скорость  $w-\theta$  для полимеризации ЭА при различных концентрациях лаурилсульфата натрия. Видно, что во всех опытах скорость на постоянном участке увеличивается с повышением концентрации эмульгатора. Рис. 3 (кривые 1—3) представляет логарифмические зависимости скорости полимеризации на стационарном участке от концентрации эмульгаторов различного типа. Видно, что увеличение скорости имеет место лишь до определенной концентрации эмульгаторов; при дальнейшем ее повышении скорость полимеризации остается постоянной. Зависимость скорости от концентрации эмульгатора выражается уравнением  $w=k_{\text{сем}}^x$ : для С-30, СОС-10 и лаурилсульфата натрия  $x=0,4; 0,25$  и  $0,21$  соответственно.

Влияние концентрации инициатора ПСА на скорость полимеризации ЭА изучали при постоянной ионной силе раствора, уравнивание которой осуществляли введением соответствующего количества переосажденного сульфата аммония. Рассчитанный для лаурилата натрия и С-30 порядок реакции по инициатору оказался близким к 0,5.

Таким образом, исследуя кинетику эмульсионной полимеризации ЭА в широком диапазоне концентраций персульфата и эмульгаторов различной природы, мы установили, что скорость полимеризации описывается уравнением  $w=k_{\text{сем}}^x c_{\text{ин}}^{0,5}$ , в котором  $x$  изменяется с природой эмульгатора.

Известно, что наличие участка постоянной скорости при эмульсионной полимеризации в теории [5] связывается с постоянством числа частиц на этом участке и с постоянной концентрацией в них мономера. Как было показано ранее [1], корреляция между числом частиц и скоростью полимеризации не наблюдается. Это подтверждают кривые изменения числа частиц от конверсии при полимеризации ЭА с различными концентрациями лаурилсульфата натрия, представленные на рис. 4. Видно, что во всех случаях  $N$  увеличивается, достигая максимума при конверсии 5—10%, затем уменьшается и, начиная с конверсии 20—25%, остается постоянным до конца процесса. Максимум на кривой изменения числа частиц наблюдается и при концентрации эмульгатора, при которой он не исчерпывается из системы, т. е.  $\gamma_{\text{лат}} \leq \gamma_{\text{ккм}}$ .

Флокуляционный механизм образования частиц при полимеризации ЭА был установлен нами ранее с использованием метода электронной микроскопии [1]. На рис. 4 (кривая 4) изображена также характерная кривая изменения числа частиц, полученная по скорректированным данным поточной ультрамикроскопии\*. Эта кривая указывает, что число частиц при полимеризации ЭА уменьшается на 1—1,5 порядка в пределах конверсии 15—45%, что соответствует опубликованным нами ранее данным о содержании микроглобул в частицах акрилатных латексов [6].

Для дальнейшего выяснения механизма и кинетики процесса нами изучены растворимость ЭА в полимере  $[\text{M}]/[\text{P}]$ , параметр взаимодействия

\* Корректировку производили определением из электронных микрофотографий соотношения числа частиц с диаметром  $<40 \text{ мкм}$  к общему их числу и умножением на соответствующий коэффициент числа частиц, определенного методом поточной ультрамикроскопии. Представлялось, что таким путем достигалась меньшая ошибка в определении числа частиц, чем измерением их среднего диаметра из электронных микрофотографий и делением объемной концентрации латекса на вычисленный средний объем частицы.

полимер — мономер  $\mu$  и межфазное натяжение частица — вода  $\gamma$ . Для оценки  $[M]/[P]$  была использована методика определения упругости пара [2]. На рис. 5 представлена кривая зависимости упругости пара полизтилакрилатного латекса, содержащего 1,04 г полимера, от количества введенного ЭА. На том же рисунке приведена кривая упругости пара, полученная при введении этилакрилата в «пустой» прибор и в прибор, со-

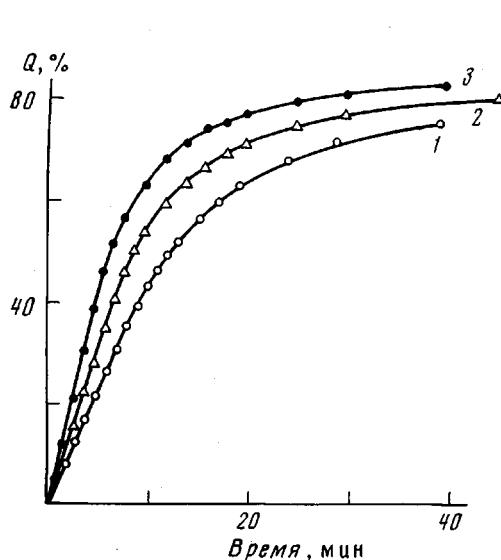


Рис. 1

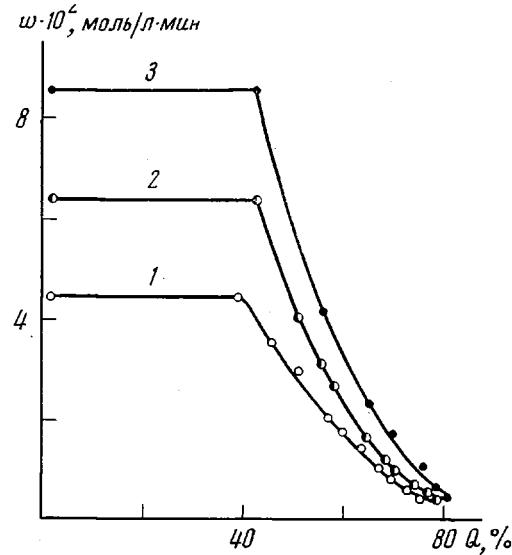


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость конверсия — время при полимеризации ЭА в присутствии лаурилсульфата натрия с  $c_{эм} \cdot 10^{-3} = 1,04$  (1), 4,15 (2), 6,6 моль/л (3)

Рис. 2. Зависимости скорости от конверсии при полимеризации ЭА в присутствии лаурилсульфата натрия с  $c_{эм} \cdot 10^{-3} = 1,04$  (1), 4,15 (2), 6,6 моль/л (3)

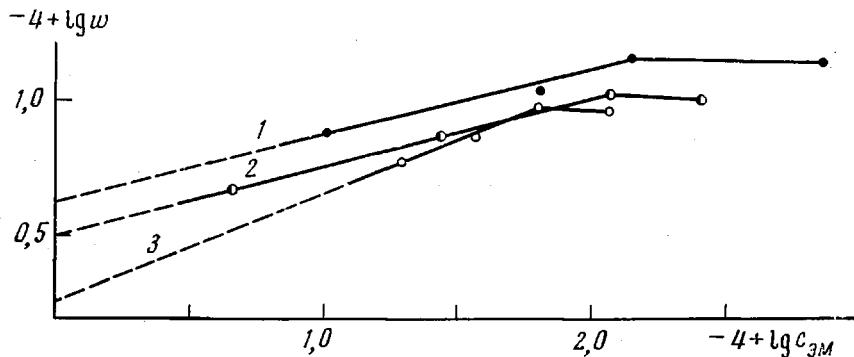


Рис. 3. Логарифмические зависимости скорости (моль/л·сек) от концентрации (моль/л) эмульгатора при полимеризации ЭА в присутствии лаурилсульфата натрия (1), СОС-10 (2) и С-30 (3)

держащий дистиллированную воду в объеме, равном объему латекса. Опыты проводили при 45°. Ход кривой 1 показывает, что равновесная концентрация мономера в частицах достигается при добавлении 6,5 мл ЭА, что соответствует объемному соотношению  $[M]/[P]=4,15$  в частицах. При использовании латекса с большим размером частиц (меньшей концентрацией эмульгатора) равновесная концентрация мономера достигается при добавлении 6,0 мл ЭА, что соответствует  $[M]/[P]=3,56$ . Из тех

же опытов определяли растворимость ЭА в воде, которая при 45° оказалась равной 2,41%, что близко к опубликованным данным (1,51% при комнатной температуре) [7].

Из данных по набуханию были вычислены значения  $\mu$  и  $\gamma$  для латексов с различным размером частиц. В таблице приведены эти и другие параметры для этилакрилатного латекса, полученного с различными концентрациями лаурилсульфата. Там же приведены соответствующие дан-

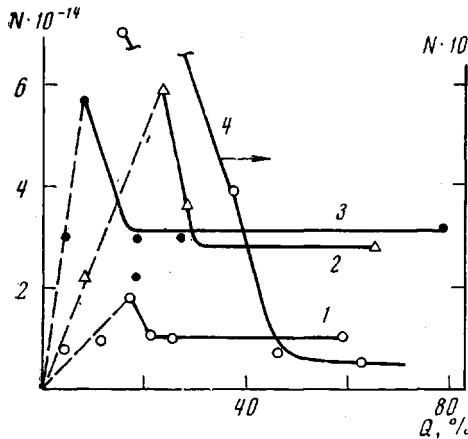


Рис. 4

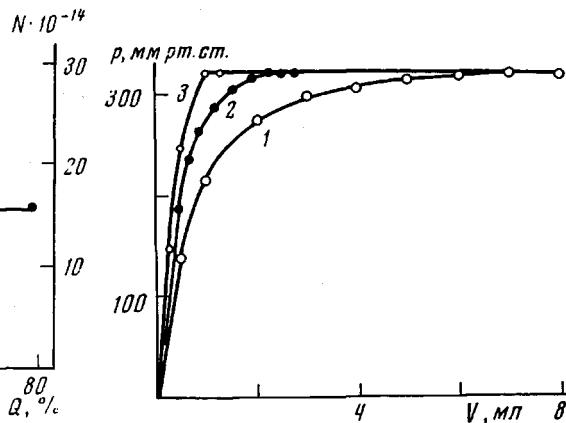


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость частиц от конверсии при полимеризации ЭА в присутствии лаурилсульфата натрия с  $c_{\text{эм}} \cdot 10^{-3} = 1,04$  (1),  $6,6$  (2),  $27,6$  моль/л (3) и Е-30 ( $9,3 \cdot 10^{-4}$  моль/л) (4)

Рис. 5. Зависимость упругости пара мономера  $p$  от объема введенного в латекс ЭА  $V$ ; [лаурилсульфат натрия] =  $6,6 \cdot 10^{-3}$ , [ПСА] =  $2,19 \cdot 10^{-3}$  моль/л

ные для ЭА, винилацетата и стирола, полученные другими авторами. Видно, что значения всех параметров, полученные в разных работах, довольно близки для ЭА и винилацетата. Повышение  $\gamma$  при малых количествах эмульгатора, сопровождающееся увеличением размера частиц, приводит к некоторому понижению растворимости ЭА в полимере, что находится в согласии с работой [8];  $\mu$  при этом остается практически неизменным. Сопоставление со стиролом показывает, что  $[M]/[P]$  для ЭА значительно выше, что, очевидно, связано с более низкими значениями  $\mu$  и  $\gamma$ . Высокая степень набухания частиц приводит к исчерпанию свободного мономера из реакционной системы уже при конверсии 20%, однако, как следует из

#### Физико-химические параметры эмульсионных систем

Мономер — полимер	Лаурил-сульфат натрия, % к мономеру	Радиус частиц, нм	Раство-римость мономера в воде, моль/л	M/P	$\mu$	$\gamma$ , дин/см	T, °К	Литера-тура
ЭА — ПЭА	0,31	85,5	0,24	3,56	0,208	15,6	318	По нашим данным
»	1,85	63,4	0,24	4,15	0,204	2,95	318	»
»	1,00	85,0	0,15	4,15	—	5,9	комп.	[7]
Винилацетат — поливинилацетат	2,0	61,5	0,33	5,6	0,28	3,36	333	[2]
Стирол — поли-стирол	1,00	40,0	$6,8 \cdot 10^{-4}$	2,35	0,35	35	298	[7]

рис. 3, период постоянной скорости продолжается до 40–45%-ной конверсии, т. е. после исчезновения капель мономера.

Для дальнейшего выяснения причин установленных отклонений от «классической» кинетики, предусматривающей постоянство числа частиц и концентрации в них мономера на участке постоянной скорости, мы исследовали изменение общей поверхности частиц в ходе процесса. Для этого синтезировали латексы при различной концентрации лаурилсульфата

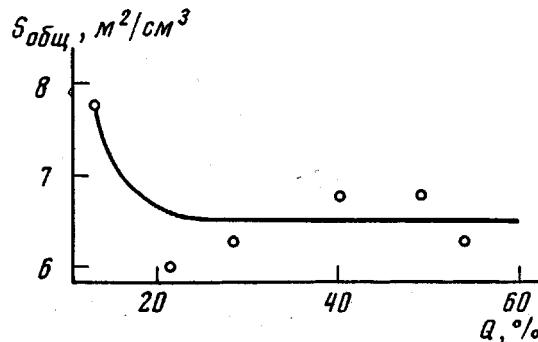


Рис. 6. Зависимость суммарной поверхности  $S_{общ}$  от конверсии

натрия ( $(1,04-27,6) \cdot 10^{-3}$  моль/л), в которых предполагалось определить изменение общей поверхности методом адсорбционного титрования. Однако все латексы, за исключением полученного с самой низкой концентрацией эмульгатора ( $1,04 \cdot 10^{-3}$  моль/л), оказались адсорбционно насыщенными. Кривая изменения общей поверхности частиц в 1 мл латекса по данным адсорбционного титрования представлена на рис. 6, из которого видно, что общая поверхность, приходящаяся на единицу объема системы, существенно не изменяется в ходе процесса.

Установленные в работе отклонения эмульсионной полимеризации от «классической» кинетики, заключающиеся в отсутствие корреляции между числом частиц и концентрацией в них мономера, с одной стороны, и скоростью полимеризации — с другой, представляется возможным объяснить значительной растворимостью мономера в воде и флокуляционным механизмом образования частиц, обусловливающим их сложную структуру. Инициирование полимеризации в частицах осуществляется олигомерными радикалами, образующимися в водной фазе. Эти радикалы могут инициировать полимеризацию лишь во внешних первичных глобулах, ввиду диффузионных затруднений их попадания внутрь частиц. Внутренние глобулы после рекомбинации в них радикалов (в результате флокуляции) становятся «мертвыми», и содержащийся в них мономер перераспределяется во внешние глобулы, в которых реализуется процесс. За счет такого перераспределения концентрация мономера во внешней, поверхностной зоне частиц остается некоторое время постоянной, что и обуславливает продолжение постоянной скорости после исчезновения капель мономера.

Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию  
1 X 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Елисеева, А. В. Зуйков, А. Мамадалиев, Сб. Карбоцепные полимеры, «Наука», 1976.
2. E. Vanzo, R. H. Marchessault, V. Stannett, J. Colloid. Sci., 20, 62, 1965.
3. T. Paxton, J. Colloid. Interface Sci., 31, 19, 1969.
4. Н. М. Кудрявцева, Б. В. Дерягин, Коллоидн. ж., 25, 739, 1963.
5. W. V. Smith, R. H. Ewart, J. Chem. Phys., 16, 592, 1948.
6. В. И. Елисеева, Н. Г. Жаркова, Э. И. Евко, В. М. Лукьянович, Высокомолек. соед., A9, 2478, 1967.
7. J. L. Gardon, J. Polymer Sci., 6, A-1, 2853, 1968.
8. M. Morton, S. Kaizerman, M. Altier, J. Colloid. Sci., 9, 300, 1954.