

К МЕХАНИЗМУ БЕЗЭМУЛЬГАТОРНОЙ ЛАТЕКСНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Асламазова Т. Р., Борейко Л. В., Елисеева В. И.

В работе исследована латексная полимеризация MMA в отсутствие эмульгатора с целью выяснения роли инициирования в механизме процесса.

MMA, использованный в качестве исходного мономера, подвергали дистилляционной очистке обычным методом. Персульфат калия (ПСК) перекристаллизовывали.

Эмульсионную полимеризацию проводили в реакторе, в который вносили при выбранной температуре водный раствор ПСК и мономер при тщательном перемешивании и пропускании тока инертного газа. Условия полимеризации подбирали так, чтобы в процессе не образовывалось коагулюма. Через определенные промежутки времени отбирали пробы латекса и определяли хроматографически остаточную концентрацию MMA. На основании полученных данных рассчитывали конверсию в ходе процесса и строили кинетические зависимости.

Поверхностное натяжение латексов определяли на торсионных весах методом отрыва кольца. pH латексов определяли на универсальном ионометре ЭВ-24. Молекулярную массу ПММА вычисляли из данных вискозиметрических измерений. Размер и число частиц находили с привлечением электронного микроскопа ЭВМ-100ЛМ.

Изучали влияние скорости инициирования v_i на кинетику безэмульгаторной латексной полимеризации MMA при соотношении органической и водной фаз 1 : 9. Скорость инициирования регулировали изменением температуры T и концентрации инициатора c_i . Известно, что скорость разложения инициатора зависит от c_i и температуры. Количественная зависимость такого рода для ПСК установлена в работе [1]. Эта зависимость была использована нами для уравнивания скорости инициирования изменением температуры при различной концентрации инициатора. Переход от скорости разложения инициатора к скорости инициирования обоснован, так как образование первичных радикалов происходит в водном растворе MMA при одинаковой его концентрации, соответствующей предельной растворимости 1,5% [2]. Таким образом, эффективность инициирования в сопоставляемых опытах (табл. 1) при различной концентрации ПСК можно было принять одинаковой.

Таблица 1

Свойства латексов, синтезированных при различных температурах и концентрациях инициатора

Опыт *, №	T, K	$c_i, mg/l$	Скорость разложения ПСК $v \cdot 10^{10},$ моль/л·с	M	d, nm	$N \cdot 10^{-13},$ r^{-1}	pH **	Поверхностное натяжение $\sigma,$ мДж/м ²
1	353	90	3.88	1 380 380	300	3.5	3.7	67,8
2	348	180	3.88	1 412 540	323	3.7	3.0	67,8
3	353	130	5.62	1 253 140	285	6.8	3.2	68,5
4	348	260	5.62	1 288 250	281	6.0	3.0	65,3

* Номера опытов соответствуют обозначениям кинетических кривых на рис. 1.

** Значения pH латексов согласуются с представлениями по распаду ПСК в водном растворе и кислотности образующихся при этом ионов [5]: при повышении c_i от 90 до 260 мг/л в водной фазе образуются большие концентрации ионов HSO_4^- , имеющих кислую реакцию.

На рис. 1 представлены кинетические кривые полимеризации MMA для двух случаев, в которых изменением температуры и c_i приравнивали скорости инициирования (табл. 1). Сравнивая кривые 1 и 2, а также 3

и 4, можно отметить, что при различных температурах и $c_{\text{и}}$, но одинаковой скорости инициирования кинетические кривые совпадают. Из рисунка также видно, что при повышении v_{i} общая скорость процесса возрастает, как и при гомофазной полимеризации.

Следует заметить, что, увеличение температуры должно было бы приводить к увеличению скоростей отдельных стадий процесса. Известно [3], что при увеличении температуры гомофазной полимеризации MMA на 5° константа скорости обрыва не изменяется, а константа скорости роста k_p возрастает в 1,1 раза. Из данных рис. 1 можно заключить, что изменение k_p вносит меньший вклад в кинетику процесса по сравнению со скоростью инициирования.

Различие концентраций электролитов в сопоставляемых опытах (кривые I, II и III, IV) заметно не отражается на кинетике полимеризации, по-видимому, ввиду их очень низких значений.

Далее выяснялось влияние скорости инициирования на свойства латексов, синтезированных при различных условиях — $c_{\text{и}}$ и температуре (табл. 1). Из таблицы видно, что при одинаковой скорости инициирования образуются полимеры с одинаковой ММ, что также подтверждает идентичность кинетики полимеризации в изученных условиях. При увеличении скорости инициирования повышением температуры и $c_{\text{и}}$ молекулярная масса ПММА понижается, так же как при гомофазной полимеризации.

По данным таблицы можно проследить соответствие v_{i} и числа образующихся частиц латекса N : из сопоставления опытов 1–2 и 3–4 видно, что при повышении скорости инициирования в 1,5 раза N возрастает ~1,7 раза. Поскольку скорость полимеризации пропорциональна числу частиц [4], данные таблицы еще раз подтверждают, что она определяется скоростью инициирования: при одинаковой v_{i} образуются латексы с близкими размерами частиц. Повышение скорости инициирования приводит к образованию частиц меньшего диаметра, что свидетельствует о большей концентрации центров нуклеации в начале процесса.

На рис. 2 представлены электронные микрофотографии частиц, образующихся в ходе безэмульгаторной полимеризации (в условиях опыта 1 табл. 1). Видно, что они существенно монодисперсны начиная уже с конверсии 5%. В связи с этим из рис. 2, а также рис. 1 можно сделать вывод о том, что полимеризация в основном осуществляется в объеме дискретных частиц аналогично механизму мицеллярной полимеризации [5].

Отсутствие закономерности в увеличении размера частиц с конверсией на рис. 2 связано с деформацией набухших в мономере полимерно-мономерных частиц. Начиная с конверсии примерно 28% полимеризация MMA протекает в набухших дискретных частицах за счет абсорбированного мономера (рис. 2, $\epsilon-\delta$). В связи с этим частицы на рис. 2, $\epsilon-\delta$ близки по размеру, а диаметр конечного латекса со 100%-ной конверсией (рис. 2, δ) даже несколько ниже ввиду полного превращения абсорбированного мономера в полимер.

Значения поверхностного натяжения латексов (табл. 1) свидетельствуют об образовании в процессе полимеризации поверхностно-активных олигомерных продуктов. Очевидно, это образование происходит с самого начала процесса в результате присоединения молекул мономера к первичным радикалам; образовавшиеся поверхностно-активные радикалы могут

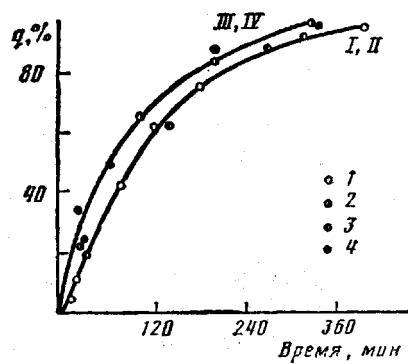


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации MMA в отсутствие эмульгатора. Весовое соотношение фаз MMA : вода = 1 : 9. $c_{\text{и}}=90$ (1), 130 (2), 180 (3) и 260 мг/л (4). $T=353$ (I, III) и 348 (II, IV)

достигать критической степени полимеризации n_{kp} , при которой они выпадают из раствора, образуя частицу (гомогенная нуклеация), и могут, не достигнув n_{kp} , оборваться с другим первичным или растущим радикалом, образуя нейтральные ПАВ, обладающие мицеллообразующими свойствами [6]. Образовавшиеся частицы могут флокулировать друг с другом, захватывать радикалы, не достигшие n_{kp} , и нейтральные ПАВ – во всех случаях устойчивость их будет возрастать за счет увеличения заряда.

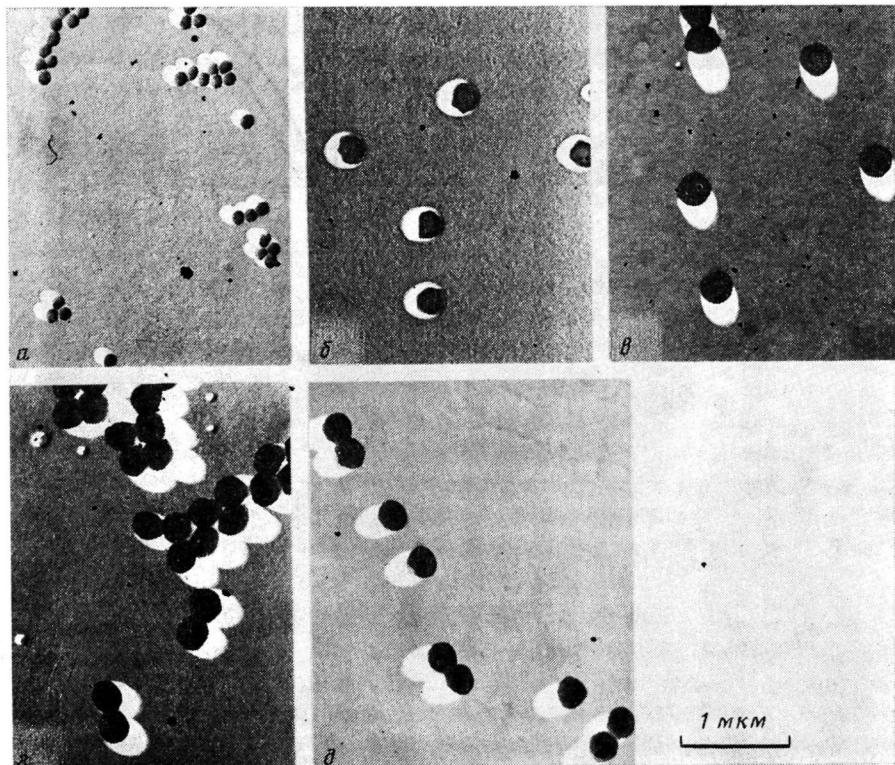


Рис. 2. Электронные микрофотографии частиц латекса ММА. Конверсия в ходе процесса 5 (а), 12 (б), 42 (в), 75 (г) и 100% (д)

Пониженное по сравнению с водой значение pH может свидетельствовать о наличии в водной фазе латекса поверхностно-активных олигомеров и поверхностно-активных радикалов. Как видно, из табл. 2 и 3, концентрация ПАВ в растворе ниже (σ выше) при более высокой суммарной поверхности частиц, но при достижении некоторого значения σ (70,4–70,8 мДж/м²) оно при дальнейшем увеличении межфазной поверхности остается постоянным и не достигает σ воды, что могло бы наблюдаться при необратимой адсорбции поверхностно-активных радикалов. По-видимому, указанное значение σ приближается к предельной адсорбции олигомерных ПАВ, после которой увеличение суммарной поверхности приводит к разрежению его молекул в поверхностном слое и к уменьшению устойчивости латекса (табл. 2). Из данных по поверхностному натяжению безэмульгаторных латексов ПММА, полученных даже при низких концентрациях ПСК, следует, что в их устойчивость определенный вклад вносят олигомерные ПАВ, образующиеся при полимеризации в водной фазе.

Таким образом, из полученных данных по безэмульгаторной латексной полимеризации ММА при низких концентрациях инициатора следует, что общая скорость процесса и ММ полимера определяются скоростью инициирования. Процесс осуществляется в дискретных существенно монодис-

Таблица 2

Зависимость поверхностного натяжения латексов от концентрации полимера ($c_{II}=90$ мг/л водной фазы)

Весовое соотношение фаз MMA : вода	c_{II} , мг/л MMA	σ , мДж/м ²
10 : 90	810	67,8
12 : 88	675	70,8
14 : 86	578	70,1
15 : 85	540	70,1
16 : 84 *	506	70,8

Таблица 3

Зависимость поверхностного натяжения латексов от концентрации полимера при постоянной c_{II} , рассчитанной на мономер

Весовое соотношение фаз MMA : вода	c_{II} , мг/л H ₂ O	c_{II} , мг/л MMA	σ , мДж/м ²
10 : 90	90	810	67,8
18 : 82	200	910	70,8
29 : 80	222	888	70,1
25 : 75	277	831	70,1

* При дальнейшем увеличении соотношения органической и водной фаз латекс коагулирует.

персных частицах, число и размер которых также зависит от скорости инициирования. Помимо характерной для рассматриваемого случая полимеризации «самостабилизации» частиц ионизирующимися концевыми группами макромолекул определенный вклад в стабилизацию вносят олигомерные ПАВ, образовавшиеся в водной фазе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Matsumoto T., Okubo M. // Kobunshi Ronbunshu. 1975. V. 32. № 4. P. 257.
2. Gerrens H. // J. Polymer Sci. C. 1966. № 27. P. 177.
3. Хувинк Р., Ставерман А. Химия и технология полимеров. М.-Л., 1966. Т. 1. С. 233.
4. Smith W. V., Ewart R. H. // J. Chem. Phys. 1948. № 16. P. 592.
5. J. Van den Hul, Vanderhoff J. W. // Brit. Polymer J. 1970. № 2. P. 121.
6. Богданова С. В., Соловьев Ю. В., Елисеева В. И., Зуйков А. В. // Коллоид. журн. 1985. № 4. С. 781.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
12.VIII.1986

УДК 541.64:539.2:546.72

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ЖИДКИХ ПОЛИБУТАДИЕНАХ С ГИДРОКСИЛЬНЫМИ И НИТРИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ХЛОРНОГО ЖЕЛЕЗА

Шаболдин В. П., Белов И. Б., Фролков Г. Ф.,
Ворон Н. С.

Ранее [1, 2] отмечалось, что жидкие каучуки, содержащие функциональные группы —CN, —COOH, —OH, —Cl, —SH и др., могут подвергаться структурированию растворами солей переходных металлов, что связано с образованием металл-полимерных комплексов. На эти процессы существенное влияние оказывают прочность образующегося комплекса, растворимость, диссоциация вводимой соли, расположение функциональных групп. Действие последнего фактора для жидких каучуков изучено значительно меньше остальных [3], хотя он очень важен при получении полимерных композиций, защитных покрытий, клеев и т. д. и оказывает влияние на свойства изделий.