

УДК 541(64+127):542.952

© 1990 И. А. Грицкова, Е. Б. Малюкова, Г. А. Симакова,  
В. П. Зубов

## ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНО-МОНОМЕРНЫХ ЧАСТИЦ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

На основании изучения коллоидно-химических свойств эмульсий акриловых мономеров (метилакрилата, этилакрилата, бутилакрилата), полученных в присутствии ионогенных и неионогенных эмульгаторов, установлено, что эти эмульсии характеризуются высокой дисперсностью макрокапель мономера и содержат капли микрэмulsionий. Исследована эмульсионная полимеризация ряда эфиров акриловой кислоты в присутствии различных ПАВ и показано, что в формирование полимерно-мономерных частиц независимо от природы эмульгаторов вносят существенный вклад микрокапли мономера.

Латексы на основе эфиров акриловой кислоты имеют многочисленные области применения в качестве клеящих и пропитывающих композиций для медицинской, текстильной, бумажной и др. отраслей промышленности.

Проведение эмульсионной полимеризации и сополимеризации акриловых мономеров на практике связано с затруднениями, вызываемыми низкой стабильностью эмульсионной системы и образованием коагулюма в конечном латексе.

Для повышения стабильности эмульсии в процессе синтеза латекса обычно пользуются различными приемами, которые иногда усложняют технологию процесса и понижают воспроизводимость результатов (например, дробное введение компонентов реакционной системы по ходу полимеризации — эмульгатора, мономера, инициатора). Для упрощения технологии получения латексов за счет единовременной загрузки всех компонентов реакционной системы при сохранении высокой стабильности эмульсии в ходе полимеризации необходимо установить механизм формирования полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) и выяснить факторы, определяющие их число. В настоящее время единой точки зрения на механизм формирования ПМЧ при эмульсионной полимеризации не существует.

В литературе при рассмотрении механизма образования частиц при эмульсионной полимеризации принято [1] разделять мономеры на следующие группы: плохо растворимые в воде (стирол, изопрен и др.); мономеры, растворимость которых в воде составляет 1–3% (метилметакрилат и др.), и мономеры, хорошо растворимые в воде (например, нитрил акриловой кислоты и т. п.). Считают, что механизм образования ПМЧ зависит от степени растворимости мономера в воде.

При полимеризации плохо растворимых в воде мономеров большинство исследователей придерживается качественной схемы Харкинса и Юрженко [2, 3] об образовании ПМЧ из солибилизованных мономером мицелл эмульгатора.

Эта схема была уточнена в работах [4, 5], в которых на основании изучения дисперсного состава эмульсий хлоропрена, стирола, изопрена и смесей изопрена со стиролом, а также дисперсий полимеров, полученных при разных конверсиях мономера в присутствии эмульгаторов различной природы было показано, что эмульсии гидрофобных мономеров содержат помимо макрокапель мономера и набухших в мономере мицелл эмульгатора микрокапли мономера, количество которых зависит от природы эмульгатора, а также способа эмульгирования мономера.

В определенных условиях капли микрэмulsionий играют существенную роль при формировании ПМЧ. Эти исследования позволили найти пути управления механизмом формирования частиц, их размерами, распределением по размерам, ММ и ММР.

При полимеризации мономеров, относительно хорошо растворимых в воде, возможными местами образования ПМЧ принято считать истинный раствор мономера в воде и набухшие в мономере мицеллы эмульгатора [6]. Принимают, что при инициировании процесса персульфатом калия полимеризация начинается в водной фазе, образующийся олигомерный радикал дифилен и способен адсорбироваться на границе раздела фаз или внедряться в мицеллы эмульгатора, продолжая свой рост за счет солюбилизированного в мицеллах эмульгатора мономера. Другим путем образования ПМЧ считают выпадение растущих в водной фазе олигомерных радикалов в отдельную фазу при достижении такой степени полимеризации, при которой они становятся нерастворимыми в воде. Выпавшие в воду олигомерные радикалы образуют так называемые первичные частицы. Чем лучше растворим мономер в воде, тем больше образуется в воде растущих радикалов и соответственно большее число первичных частиц. Стабильность образующихся первичных частиц зависит от того, находятся ли на их поверхности заряженные стабилизирующие группы и присутствует или нет в системе эмульгатор.

Первичные частицы подвергаются интенсивной флоккуляции, которая и определяет конечный размер и распределение частиц по размерам. Причиной флоккуляции частиц считают быстрый расход эмульгатора в начале полимеризации вследствие образования большого числа частиц, сильно набухающих в своем мономере, рост которых приводит к исчерпыванию свободного эмульгатора в системе, а также пониженную адсорбцию эмульгатора на ПМЧ [7].

Однако все приведенные выше предположения о возможных местах формирования ПМЧ не базируются на данных дисперсного состава эмульсий мономеров, сравнительно хорошо растворимых в воде, в частности мономеров акрилового ряда, поскольку таковые в литературе отсутствуют. В то же время именно дисперсный состав эмульсии определяет механизм формирования частиц, и можно найти пути получения стабильных в процессе синтеза латексов заданной дисперсности.

Дисперсность эмульсий акриловых мономеров метилакрилата (МА), этилакрилата (ЭА) и бутилакрилата (БА) исследовали с помощью гранулометра модели ТА фирмы «Культроникс», нефелометра типа «Софика», а также методом определения устойчивости эмульсий в поле центробежных сил. Скорость полимеризации изучали дилатометрическим методом. Размеры латексных частиц рассчитывали по микрографиям, полученным с помощью электронного микроскопа «Тесла-632». Эфиры акриловой кислоты очищали путем двойной перегонки по известным методикам [8].

Анализ полученных данных показал, что при перемешивании мономеров в воде при комнатной температуре в течение 20 мин при 600 об/мин в отсутствие эмульгатора образуются высокодисперсные неустойчивые эмульсии (рис. 1). Размер капель эмульсии МА и ЭА не превышает 15 мкм, максимальное количество капель имеет размер 3–5 мкм. Эмульсии БА имеют более широкое распределение капель по размерам (размеры изменяются в интервале 3–40 мкм).

Введение в систему ионогенного эмульгатора (алкилсульфоната натрия) Е-30 и неионного (цетилового спирта со степенью оксиэтилирования 30) Ц-30 практически не изменяет дисперсность макрокапель мономера в эмульсиях МА и ЭА; дисперсность бутилакрилатной эмульсии возрастает. Эти результаты согласуются с данными по изменению межфазного натяжения от концентрации эмульгатора, приведенными на рис. 2. Видно, что минимальное межфазное натяжение на границе водный раствор Е-30 (Ц-30) – мономеры практически одинаково, что, по-видимому, обусловливает мало различающуюся дисперсность эмульсий.

Кроме макрокапель все изученные эмульсии, согласно данным свето-рассеяния, содержат микрокапли мономера с диаметром 0,20–0,25 мкм. Образование микрокапель мономера было подтверждено также данными анализа дисперсности эмульсий, полученных в статических и динамических условиях. В статических условиях образование плотного белого слоя микроэмulsion наблюдалось на межфазной границе акриловый мономер – водный раствор эмульгатора (соотношение мономер : водная фаза = 1 : 1 по объему, концентрация эмульгатора 4 вес. % в расчете на воду) при осторожном насыщении мономера на водный раствор. Объем слоя микроэмulsion существенно больше в присутствии неионного эмульгатора.

В динамических условиях образование микроэмulsion и ее объем оценивали, определяя устойчивость эмульсий в поле центробежных сил по времени полного разрушения эмульсий, полученных в присутствии

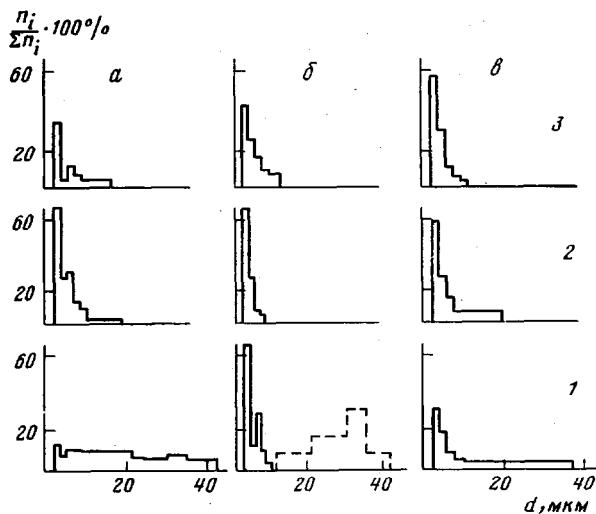


Рис. 1. Гистограммы распределения капель эмульсий акриловых мономеров: 1 – бутилакрилат, 2 – этилакрилат, 3 – метилакрилат. а – без эмульгатора, б – Е-30, в – Ц-30

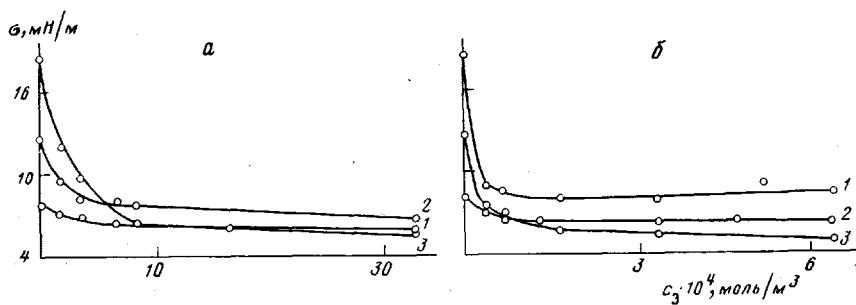


Рис. 2. Изотермы межфазного натяжения на границе водный раствор эмульгатора – мономер: 1 – бутилакрилат, 2 – этилакрилат, 3 – метилакрилат. а – Е-30, б – Ц-30

Е-30 и Ц-30 (таблица). Было показано, что время полного разрушения эмульсии ЭА, полученной в присутствии Е-30, составляет 13 мин, а Ц-30 – 42 мин (в первом случае в системе присутствуют следы микроэмulsion, а во втором – объем микроэмulsion составляет 4 об. %).

Об образовании микроэмulsion свидетельствуют также данные по кинетике нарастания предельного напряжения сдвига межфазных адсорбционных слоев на границе мономер – водный раствор эмульгатора, определенные по методике [9]. Из данных, приведенных на рис. 3, видно, что через ~100 мин после наслаждения фаз происходит увеличение прочности межфазных слоев на границе мономер – водный раствор эмульгатора, обусловленное образованием микроэмulsion, ее накоплением и структурированием.

Микроэмульгирование на межфазной границе наблюдается не только при высоких, но и при низких концентрациях мономера (ниже и равной предельной солюбилизации мономера в мицеллах эмульгатора). Средний

#### Коллоидно-химические свойства эмульсий акриловых мономеров

Мономер	Эмульгатор (4 вес.% в расчете на воду)	Время полного разрушения, мин	Объем микро- эмulsion, об. %	Диаметр капель микро- эмulsion, мкм
Метилакрилат	Е-30	1–2	Следы	0,23
Этилакрилат	Е-30	13	Следы	0,25
Бутилакрилат	Е-30	50	3	0,23
Метилакрилат	Ц-30	58	8	0,24
Этилакрилат	Ц-30	42	4	0,23
Бутилакрилат	Ц-30	30	6	0,23

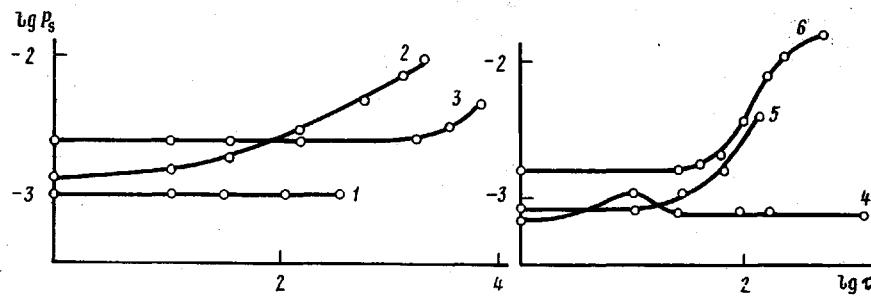


Рис. 3

Рис. 3. Кинетика нарастания предельного напряжения сдвига межфазных слоев на границе водный раствор ПАВ – мономер для бутилакрилата (1–3) и метилакрилата (4–6). 1, 4 – мономер : вода; 2, 5 – мономер: 4% -ный водный раствор Е-30; 3, 6 – мономер: 4% -ный водный раствор Ц-30

Рис. 4. Кинетика полимеризации метилакрилата (9 вес. %) в присутствии Ц-30 при условии предварительного выдерживания (1) и без предварительного выдерживания (2)

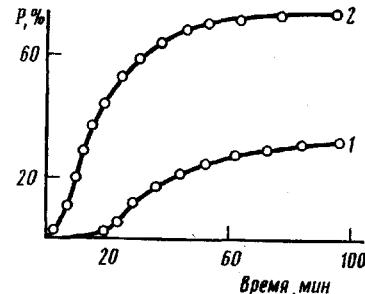


Рис. 4

размер капель микроэмulsionи (определен методом светорассеяния) совпадает со средним размером стабилизованных эмульгатором Ц-30 и заполимеризованных облучением капель микроэмulsionи МА (найден по данным электронной микроскопии) и составляет 0,1–0,2 мкм.

Полученные результаты показывают, что дисперсность эмульсий акриловых мономеров существенно выше дисперсности эмульсий гидрофобных мономеров, например стирола. Эти эмульсии содержат макрокапли мономера с размерами <1 мкм и микрокапли мономера с размерами <0,2 мкм, которые наряду с мицеллами эмульгатора могут принимать участие в формировании ПМЧ.

Вклад микрокапель мономера в формирование ПМЧ хорошо виден при сравнении данных по кинетике эмульсионной полимеризации МА в присутствии эмульгатора Ц-30, полученных при проведении процесса в различных условиях. Эти исследования проводили при низкой концентрации мономера, равной величине предельной солюбилизации МА в мицеллах эмульгатора Ц-30. Величина предельной солюбилизации МА в мицеллах Ц-30, предварительно определенной рефрактометрическим методом, равна 9,9 мл мономера на 100 мл 4%-ного водного раствора Ц-30, а время полной солюбилизации мономера составляет при 20° 90 мин и при 40° 20 мин.

В первом случае систему выдерживали при перемешивании до полной солюбилизации мономера, добавляли инициатор и проводили процесс. Во втором случае, при прочих равных условиях, инициатор вводили сразу после смешения всех компонентов реакционной системы. Полученные результаты приведены на рис. 4.

Видно, что в первом случае (кривая 1) полимеризация начинается после индукционного периода, равного 20 мин, и протекает со скоростью 1,8%/мин; уменьшение скорости полимеризации наблюдается после конверсии 30%.

При инициировании полимеризации после смешения компонентов реакционной системы процесс протекает без индукционного периода с высокой стационарной скоростью до высокой конверсии мономера.

Другими словами, при проведении полимеризации МА в условиях, исключающих полную солюбилизацию мономера в мицеллах эмульгатора, в образовании ПМЧ принимают участие и микрокапли мономера; об-

Рис. 5. Распределение по размерам частиц ПМА-латекса, полученного с предварительным выдерживанием (1) и без выдерживания (2)

Рис. 6. Зависимость скорости полимеризации от концентрации метилакрилата в присутствии различных эмульгаторов: 1 – Е-30, 2 – Ц-30, 3 – С-10, 4 – сукциниол ДТ-24

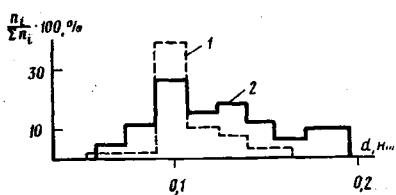


Рис. 5

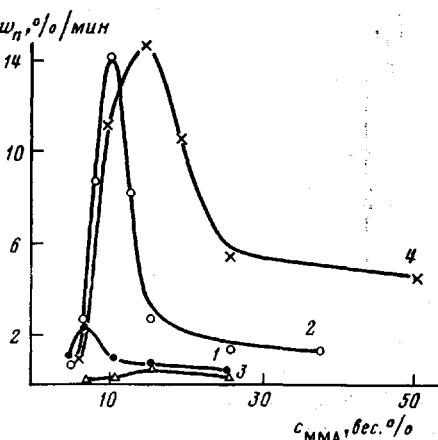


Рис. 6

щее число частиц возрастает, что приводит к повышению скорости полимеризации.

Участие микрокапель эмульсии в формировании ПМЧ подтверждается данными по распределению латексных частиц по размерам, полученных при проведении полимеризации по указанным выше способам. Как видно из рис. 5, распределение частиц по размерам значительно шире при проведении полимеризации сразу после смешения компонентов реакционной системы.

Типичные зависимости скорости полимеризации МА, ЭА и БА от концентрации мономера приведены на рис. 6.

Эти исследования проводили в присутствии эмульгаторов различной природы: ионогенного Е-30, иононного Ц-30, смешанного типа – сульфированного оксиэтилированного алкилфенола С-10 и смеси динатриевых солей полиоксиэтиленгликоловых эфиров сульфоянтарной кислоты – сукциниола ДТ-24.

Как видно из приведенных данных, характер зависимости скорости полимеризации от концентрации мономера не зависит от природы эмульгатора, во всех случаях реакционная система была нестабильной и содержала коагулюм.

Концентрация мономера, при которой наблюдается падение скорости полимеризации, зависит от растворимости мономера в воде и сдвигается в область более низких значений с уменьшением гидрофильности мономера. Так, при полимеризации МА максимальная скорость полимеризации наблюдается при 10 об.%, а при полимеризации БА – при 1 об.%.

Увеличение концентрации мономера выше величины предельной со-любилизации в мицеллах эмульгатора приводит к образованию большого числа микро- и макрокапель малого размера, которые помимо мицелл эмульгатора способны принимать участие в образовании частиц при инициировании полимеризации. Это приводит к образованию большого числа ПМЧ, для стабилизации которых эмульгатора в системе не хватает, что и приводит к их коагуляции и необходимости проведения полимеризации в условиях дробной подачи мономеров или эмульгатора и мономеров по ходу процесса.

Из приведенных выше данных следует, что для проведения полимеризации и сополимеризации акриловых мономеров при единовременной загрузке компонентов системы необходимо применить приемы, лимитирующие число частиц в начальной эмульсии, способных принимать участие в образовании ПМЧ.

В качестве одного из таких приемов можно использовать способ предварительного создания концентрированной эмульсии мономера, состоящей из микрокапель мономера, что достигалось приготовлением концентрированной системы мономер : эмульгатор : вода с последующим разбавлением ее водой и мономером [8]. В этом случае формирование ПМЧ про-

исходит из микрокапель мономера, и общее число образовавшихся ПМЧ определяется числом микрокапель мономера, созданных на стадии предварительного эмульгирования небольшой части мономера. Процесс полимеризации акриловых мономеров в этих условиях протекает с заданной стационарной скоростью до высоких конверсий мономера при сохранении высокой стабильности реакционной системы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елисеева В. И. // Полимерные дисперсии. М., 1976. С. 95.
2. Harkins W. D. // J. Amer. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 6. P. 1428.
3. Юрженко А. И., Колечкова Н. С. // Докл. АН СССР. 1945. Т. 247. № 5. С. 354.
4. Грицкова И. А., Седакова Л. И., Мурадян Д. С., Синекаев Б. М., Павлов А. В., Праведников А. Н. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 243. № 3. С. 403.
5. Симакова Г. А., Каминский В. А., Грицкова И. А., Праведников А. Н. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. № 1. С. 151.
6. Fitch R. M. // Amer. Chem. Soc. 1980. V. 21. № 2. P. 286.
7. Елисеева В. И., Петрова С. П. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202. № 2. С. 374.
8. Абдеев Д. Н., Крючков В. А., Малюкова Е. Б., Грицкова И. А., Цивинская Л. К., Шилохвост В. П., Снегирева Н. С. Черкассы, 1984. 8 с.-Деп. в ОНИИТЭХИМ. № 426-ХП-87.
9. Таубман А. Б., Никитина С. А., Мочалова О. С. // Коллоид. журн. 1966. Т. 28. № 5. С. 769.

Московский институт тонкой химической  
технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
16.06.88

I. A. Gritskova, Ye. B. Malyukova, G. A. Simakova, V. P. Zubov

#### INFLUENCE OF THE MECHANISM OF FORMATION OF POLYMER-MONOMER PARTICLES ON KINETIC REGULARITIES OF EMULSION POLYMERIZATION OF ACRYLIC MONOMERS

##### Summary

Colloidal-chemical properties of acrylic monomers (methyl, ethyl and butyl methacrylates) emulsions prepared in the presence of ionic and nonionic emulsifiers have been studied. Such emulsions were shown to have the high dispersity of the monomer macroparticles and to contain the microemulsion drops. Emulsion polymerization of some acrylic esters in the presence of various surfactants was studied and the essential contribution into formation of the polymer-monomer particles of monomer microparticles independently on the emulsifier nature was shown.