

УДК 541(64+183.12):542.952

© 1990 г. Т. Р. Асламазова, В. И. Елисеева, К. Тауер,
К. Винер, Ю. В. Пименова, У. Казульке

**ОБ ОСОБЕННОСТЯХ БЕЗЭМУЛЬГАТОРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
АЛКИЛ(МЕТ)АКРИЛАТОВ В ПРИСУТСТВИИ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ИНИЦИАТОРА
И СВОЙСТВАХ ОБРАЗУЮЩИХСЯ ЛАТЕКСОВ**

Проведено сопоставительное исследование особенностей безэмультагторной полимеризации алкил(мет)акрилатов, инициированной эквимолярными и «эквирадикальными» количествами персульфата калия и полиоксистилированного сульфатированного азоинициатора, а также свойств образующихся латексов и полимеров. Изучена кинетика полимеризации, ММ и ММР полимеров, физико-химические и пленкообразующие свойства латексов. Высказано соображение о различии в механизме образования латексов, а также в их свойствах.

Применение полимеров в форме водоразбавляемых систем различного технического назначения получает в настоящее время важное значение в экологическом и экономическом аспектах. Особенности водоразбавляемых латексов как полимерных коллоидов имеют специфические преимущества при использовании их в различных отраслях промышленности.

В этом плане особое место занимают пленкообразующие латексные системы, получаемые в отсутствие специально вводимого эмульгатора, используемого в технологии традиционной эмульсионной полимеризации (ЭП). Получение таких систем в промышленности исключит загрязнение водоемов при сбрасывании промывных вод и улучшит свойства полимеров, в частности водостойкость.

Создание пленкообразующих безэмультагторных латексов (БЭЛ) связано, в частности, с решением вопроса об устойчивости в высококонцентрированных системах. Известно, что при безэмультагторной полимеризации (БЭП) можно получить низкоконцентрированные устойчивые латексы при использовании в качестве инициатора соединения, распадающегося на ион-радикалы. К инициаторам этого типа относятся персульфаты, при распаде которых образуются SO_4^{2-} , инициирующие полимеризационный процесс. В этом случае стабилизация частиц осуществляется за счет концевых групп SO_4^{2-} макромолекул или в результате адсорбции «собственных» поверхностно-активных олигомеров, образующихся в ходе процесса.

В последнее время появились работы по использованию в качестве инициаторов водорастворимых соединений, распадающихся на поверхностно-активные ион-радикалы [1, 2]. Стабилизация частиц в таких системах осуществляется за счет поверхностной активности инициатора.

В настоящей работе проведено сопоставительное исследование особенностей БЭП алкил(мет)акрилатов – ММА, бутилакрилата (БА) в присутствии персульфата калия (ПСК) и поверхностно-активного инициатора с концевыми группами SO_4^{2-} (ПААИ), представляющего собой продукт полиреакции азоинициатора с полиэтиленгликолем [3] с последующим его сульфатированием ($M=780$). В связи с бифункциональностью обоих инициаторов (стабилизирующим и инициирующим действием) опыты БЭП проводили при выравнивании как их мольных концентраций c_i , так и концентраций образующихся радикалов при их распаде.

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации MMA при соотношении мономерной и водной фаз 2:8 и $c_i = 6,58 \cdot 10^{-4}$ моль/л. 1 – ПСК, 2 – ПААИ

Рис. 2. Гель-хроматографические кривые ММР-полиметилметакрилата, полученного полимеризацией MMA в следующих условиях: соотношение мономерной и водной фаз 1:9 (1, 2) и 2:8 (1', 2'); концентрация инициатора ПСК = $3,29 \cdot 10^{-4}$ (1) и $6,58 \cdot 10^{-4}$ (1'), концентрация инициатора ПААИ = $3,29 \cdot 10^{-4}$ (2) и $6,58 \cdot 10^{-4}$ моль/л (2')

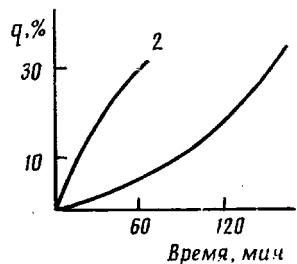


Рис. 1

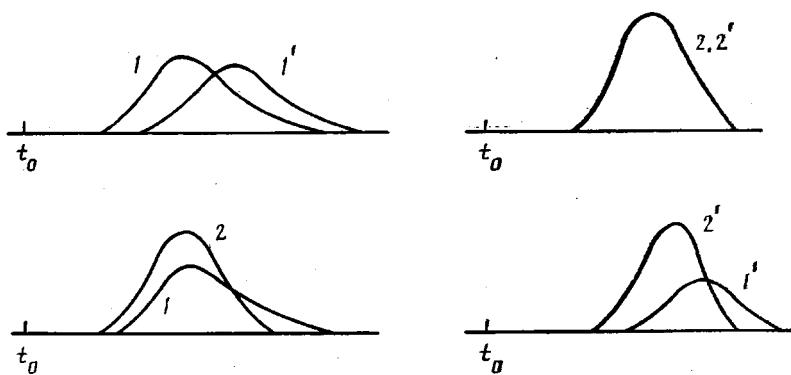


Рис. 2

Синтез латексов осуществляли в реакторе при частоте оборотов мешалки 200 и 520 мин⁻¹ и одновременной загрузке реакционных компонентов. Полимеризацию проводили при 353 К в инертной атмосфере.

Устойчивость латексов оценивали по образующемуся в процессе синтеза коагулюму.

Кинетику полимеризации исследовали гравиметрически путем отбора проб в ходе процесса по сухому остатку.

Поверхностное натяжение σ латексов определяли методом отрыва кольца. Значение pH измеряли на лабораторном pH-метре ОР-211/1. Диаметр частиц d определяли методом светорассеяния на приборе «Спекол ЕК-5» и привлечением электронной микроскопии на приборе ЭВМ-100ЛМ. Электропроводность χ измеряли кондуктометрически. Значение ξ-потенциала определяли методом электрофореза.

Определенное значение ККМ для ПААИ составляет $13 \cdot 10^{-4}$ моль/л при $\sigma = 37,2$ дин/см.

ММР латексного полимера определяли гель-хроматографически в растворе ДМФА.

Пленки сополимеров MMA – BA толщиной 100–200 мкм готовили из латексов отливом на тefлоне.

Водостойкость пленок оценивали по степени набухания в воде.

Седиментационная устойчивость латексов β оценивалась по высоте прозрачного слоя, образующегося при седиментации частиц при стоянии в пробирках через 6 мес.

Кинетику БЭП изучали в присутствии эквимольных концентраций обоих инициаторов при c_i ПААИ ниже ККМ. На рис. 1 представлены кинетические кривые полимеризации MMA с ПСК и ПААИ. Видно, что начальная скорость полимеризации в присутствии ПА-инициатора выше, чем с ПСК. Оценка константы скорости распада ПААИ при 353 К на основании уравнения Хука и Тобольского [4] для азосоединений позволила рассчитать $k_p = 1,69 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹. Значение k_p для ПСК при той же температуре, согласно [5], составляет $1,1 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹. Эффективность обоих инициаторов принималась близкой к единице; ввиду того, что оба инициатора распадаются в водных средах на одноименно (отрицательно) заряженные ион-радикалы, эффект клетки маловероятен [6]. На основании рассчитанных значений констант можно предположить, что наблюдаемое различие в скоростях полимеризации (в 2,2 раза) в присутствии ПСК и ПААИ связано не только с различными скоростями инициирования

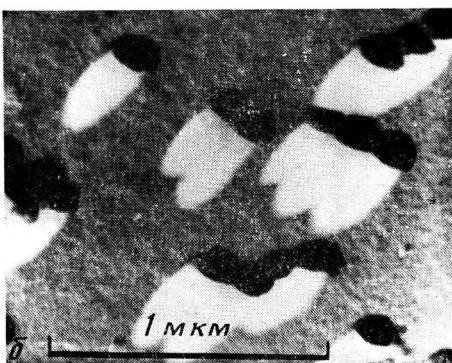
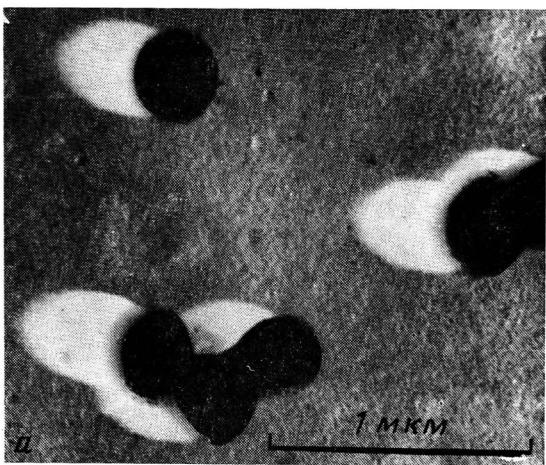


Рис. 3. Электронные фотографии частиц латексов ПММА, полученных в присутствии эквимолекулярных концентраций инициаторов ПСК (а) и ПААИ (б)

(в 1,5 раза), но и с различием в механизме нуклеации и стабилизирующей способности обоих инициаторов.

На рис. 2 представлены результаты гель-хроматографического определения ММР полиметилметакрилата, выделенного из латексов, синтезированных с ПСК и ПААИ при различном соотношении мономерной и водной фаз и различных концентрациях инициатора в водной фазе. Из расположения на хроматограммах пиков видно, что для одинаковых концентраций инициаторов и мономера ММ выше, а распределение по ММ уже для полимера, синтезированного в присутствии ПААИ по сравнению с ПСК. Это может свидетельствовать о различных топохимических особенностях начальной стадии процесса, в первом случае обусловленных поверхностно-активными свойствами азоинициатора и большим вкладом при этом полимеризации в быстро образующихся полимерно-мономерных частицах, во втором — большего вклада полимеризации в водном растворе с образованием «собственных» ПА-олигомеров [7]. Такое представление подтверждается и тем, что с увеличением концентрации инициаторов при инициировании ПСК наблюдается понижение ММ и более широкое ММР, тогда как при повышении концентрации ПААИ величина ММ и характер ММР практически не изменяются.

На рис. 3 представлены электронные фотографии латексов ПММА, полученных в присутствии эквимольных количеств ПСК и ПААИ. Видно, что во втором случае образуются частицы меньшего размера. Значения среднего диаметра частиц этих латексов, определенных методом светорассеяния, представлены в табл. 1. Различие в диаметрах и, следовательно, числе частиц можно связать с различием в скорости нуклеации. В обоих

Таблица 1

Физико-химические свойства латексов ПММА, синтезированных *
в присутствии ПСК и ПААИ при их эквимолекулярных
концентрациях

Опыт, №	Инициатор	$c_i \cdot 10^4$, моль/л H_2O	Соотношение фаз, об.ч.	pH	σ , дин/см	d , нм
1	ПСК	3,29	1 : 9	3,53	69,4	364
2	ПСК	6,58	2 : 8	2,94	65,6	502
3	ПААИ	3,29	1 : 9	3,85	68,3	134
4	ПААИ	6,58	2 : 8	3,25	63,7	149

* Число оборотов мешалки 520 мин⁻¹.

случаях полимеризация начинается в водном растворе с образованием радикалов различной структуры $SO_4-[M]_n$ и ПААИ $[M]_m$. Ввиду низкой растворимости молекулы ПААИ ($KKM = 13 \cdot 10^{-4}$ моль/л или 0,13 вес.%) и снижения ее при присоединении одного или нескольких мономерных звеньев метилметакрилата ККМ продуктов присоединения быстро снижается, что приводит к высокой скорости образования мицелл, которые становятся преимущественной зоной полимеризации [8]. Для приобретения поверхностной активности радикалам $SO_4-[M]_n$ необходимо присоединение большего числа мономерных звеньев ($KKM = 1,4$ вес.%) [7], что продлевает период водно-фазной полимеризации и снижает скорость нуклеации.

Пониженное значение pH латексов, полученных в присутствии ПСК, обусловлено более выраженным кислотными свойствами последнего. Поверхностное напряжение латексов при указанных концентрациях инициаторов имеет высокие значения, но меньшие σ воды, что свидетельствует о наличии некоторого количества ПАВ в дисперсионной среде БЭЛ, полученных с обоими инициаторами. С увеличением c_i и одновременном увеличении концентрации полимера σ в обоих случаях несколько снижается ввиду увеличения концентрации ПАВ в дисперсионной среде.

С целью проверки полученных закономерностей на других мономерах, а также выяснения преимуществ сравниваемых методов получения латексов и свойств полученных из них пленок изучена сополимеризация ММА – БА при их объемном соотношении 1 : 1.

В табл. 2 представлены физико-химические характеристики БЭЛ сополимеров ММА – БА, полученных в присутствии сравниваемых инициаторов при уравненной скорости инициирования. Концентрация ПААИ в опыте 1 ниже ККМ, в остальных опытах – выше. Как видно из сопоставления опытов 1 и 3, переход концентрации ПААИ через ККМ не отражается на размере частиц, что говорит о мицеллярном механизме

Таблица 2

Физико-химические свойства латексов ПММА – БА, синтезированных *
в присутствии ПСК и ПААИ при выравненных скоростях распада v_p

Опыт, №	Инициатор	$c_i \cdot 10^4$, моль/л H_2O	$v_p \cdot 10^4$, моль/л·с	Сухой остаток, %	Коагулюм, %	σ , дин/см	d , нм	pH	$\chi \cdot 10^3$, 1/Ом·см	ξ , мВ	β , %
1	ПААИ	8,0	0,82	17,2	4	68,9	183	3,66	0,32	25,8	0
2	ПСК	11,8	0,82	17,4	1	64,0	239	2,75	0,76	28,5	67
3	ПААИ	16,0	1,64	16,3	5	64,3	183	3,12	0,45	26,3	0
4	ПСК	23,6	1,64	17,7	3	62,4	228	2,45	1,37	32,5	67
5	ПААИ	32,0	3,28	16,8	1	61,7	140	3,72	0,17	27,2	0
6	ПСК	57,2	3,28	18,1	0,8	59,9	227	2,46	1,04	33,6	67
7	ПААИ	40,0	4,10	17,5	5	62,1	157	3,29	0,55	27,7	0
8	ПСК	59,0	4,10	16,7	0,5	59,4	239	2,52	2,23	35,4	77

* Частота оборотов мешалки 200 мин⁻¹.

** Учитывая, что v_p ПААИ в ~1,5 раза выше, чем для ПСК, концентрацию образующихся радикалов в сравниваемых опытах можно принять одинаковой.

нуклеации в обоих случаях. Увеличение концентрации ПСК заметно не влияет на размер частиц.

Аналогичные результаты получены в работе [9]. Это можно объяснить тем, что при увеличении концентрации ПСК на размер частиц оказывают влияние противоположно действующие факторы: с одной стороны, увеличивается заряд частиц и концентрация ПАВ способствующие уменьшению размера, с другой — продукты разложения ПСК (нейтральные электролиты), накапливаясь в дисперсионной среде, производят высаливающий эффект. Взаимная компенсация этих факторов приводит к отсутствию однозначной зависимости между концентрацией ПСК и размером частиц.

Масса коагулюма, образовавшегося в процессе полимеризации, свидетельствует о большей устойчивости латексов, полученных в присутствии ПСК. Частично этому может способствовать больший заряд частиц, полученных в данной серии опытов с большей мольной концентрацией персульфата. Кроме того, насыщенность поверхности частиц группами SO_4^- в этом случае несколько выше (~20%) ввиду большего размера (меньшей суммарной поверхности) частиц. Характерным различием сравниваемых латексов является их седиментационная устойчивость — низкая при инициировании ПСК и высокая при инициировании ПААИ (плотность ПММА равна 1,19 [10]). Это, по-видимому, связано не с различием в размере, а с более высокой сольватацией поверхности частиц в последнем случае, когда частицы стабилизированы ковалентно связанными фрагментами полиоксиэтилированного эмульгатора. Действительно, согласно закону Стокса, скорость седиментации $w_c = [D^2(d_1 - d_2)g]/18\eta$ при прочих одинаковых условиях пропорциональна квадрату диаметра частиц, т. е. должна была бы в данном случае различаться в 1,8 раза. На самом деле, как следует из табл. 2, она различается на несколько порядков. Сольватация адсорбционных слоев может оказывать влияние как на их локальную вязкость, так и интегральную удельную массу дисперсной фазы d_1 . Обращает внимание более высокая электропроводность латексов, полученных в присутствии ПСК, повышающаяся с увеличением концентрации последнего. Это, очевидно, связано с образованием низкомолекулярных электролитов при его распаде.

На рис. 4 представлены кинетические кривые водопоглощения пленок из латексов (табл. 2). Видно, что при низкой концентрации обоих инициаторов оно практически не различается и остается очень низким при длительном выдерживании пленок в воде; однако с повышением c_i ПСК водопоглощение пленок резко возрастает. Оно значительно ниже для пленок латексов, синтезированных с ПААИ, хотя также возрастает с увеличением c_i , очевидно, за счет гидрофильности инициатора. Высокое водопоглощение пленок латексов, полученных с ПСК, можно объяснить высоким содержанием в них низкомолекулярных электролитов [11]. Большой водостойкости пленок, полученных с ПААИ, должна способствовать также более высокая ММ полимера (рис. 2).

Анализируя результаты исследования БЭП алкил(мет)акрилатов с обоими инициаторами, можно высказать соображения в отношении различия в механизме процесса и свойствах образующихся латексов и полимеров. Сопоставление кинетики полимеризации и гель-хроматограмм полимеров свидетельствует о существенно большем вкладе полимеризации в водном растворе при использовании персульфата по сравнению с мицеллобразующим ПА-азоинициатором и о получении при этом более низкомолекулярного полимера с более широким ММР. В первом случае полимерно-мономерные частицы образуются из ассоциатов ПА-олигомеров, во втором — из мицелл ПА-инициатора даже при его первоначальной концентрации ниже ККМ, поникающейся при присоединении мономерных звеньев в начале полимеризации в водном растворе. Это различие проявляется в скорости нуклеации и соответственно числе и размере частиц. Увеличение концентрации обоих инициаторов приводит к повышению устойчивости латексов, однако в случае ПСК при этом не только понижается ММ, но и увеличивается содержание в латексе низкомолекуляр-

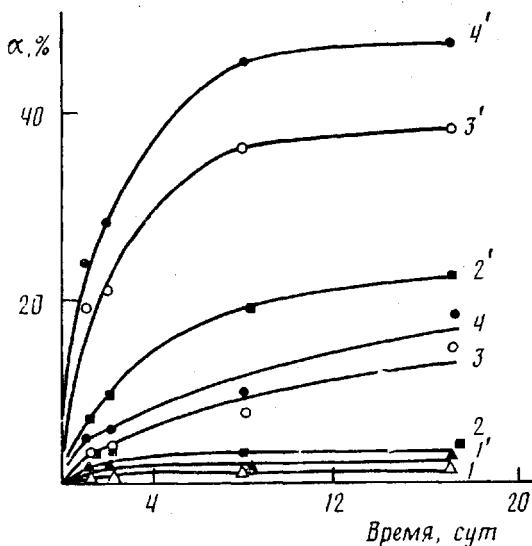


Рис. 4. Кинетические кривые водопоглощения пленок ПММА - БА (табл. 2), синтезированных в присутствии ПААИ (1-4) и ПСК (1'-4') при выравненных скоростях распада. $v_p \cdot 10^9 = 0,82$ (1, 1'); 1,64 (2, 2'); 3,28 (3, 3') и 4,10 (4, 4')

ных электролитов; это в свою очередь вызывает уменьшение водостойкости латексных пленок. Преимуществом получения безэмульгаторных акрилатных латексов с ПА-инициатором является их высокая седиментационная устойчивость, которая объяснена гидратацией поверхности частиц полиоксиэтилированным инициатором.

Список литературы

1. Павлюченко В. Н., Иванчев С. С. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 4. С. 716.
2. Dicke H. R., Heitz W. // Colloid and Polymer Sci. 1982. V. 260. № 1. Р. 3.
3. Tauer K. // Mikrosymposium «Radikalische Polymerisation». Berlin, 1988. S. 11.
4. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. 2-е изд. М., 1966. С. 51.
5. Мацумото Ц. // Кобунси ромбунсю. 1975. Т. 32. № 4. С. 229.
6. Arai M., Arai K., Saito S. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1975. V. 13. № 9. Р. 2813.
7. Бодданова С. В., Соловьев Ю. В., Елисеева В. И., Зуйков А. В. // Коллоид. журн. 1985. Т. 47. № 4. С. 781.
8. Goodall A. R., Wilkinson M. C., Hearn J. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1977. V. 15. № 9. Р. 2193.
9. Зуйков А. В., Соловьев Ю. В. // Тр. Всесоюз. конф. «Радикальная полимеризация». Горький, 1989. С. 193.
10. Roff W. J. Handbook of Common Polymer. L, 1971.
11. Муро С. Кобунси ромбунсю. 1968. Т. 17. № 5. С. 371.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
25.01.90

Институт полимерной химии АН ГДР,
Тельтов-Зеехоф, ГДР

T. R. Aslamazova, V. I. Yeliseeva, K. Tauer, K. Viner,
Yu. V. Pimenova, U. Kazul'ke

ON FEATURES OF POLYMERIZATION OF ALKYL(METH)ACRYLATES IN THE PRESENCE OF THE SURFACTANT INITIATOR WITHOUT AN EMULSIFIER AND ON PROPERTIES OF FORMED LATEXES

Summary

Features of the polymerization of alkyl(meth)acrylates initiated with equimolecular and «equiradical» amounts of potassium persulfate and polyoxyethylated sulfatated azoinitiator and properties of formed latexes and polymers have been comparatively studied. Kinetics of polymerization, MM and MMD of polymers, physicochemical and film-forming properties of latexes were studied. The difference in mechanisms of latexes formation and in their properties was mentioned.