

УДК 541(64+183):542.952

© 1991 г. Цзин Чжэнчжун, Хи Юндун, Чжу Юн

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВ ЭМУЛЬСИЙ, ФОРМИРУЮЩИХСЯ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАТА НАТРИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА

Впервые описаны стабильные эмульсии, образующиеся при полимеризации акрилата натрия в водном растворе в присутствии ПЭО (эмulsionия типа вода – вода). Определены интервалы pH, концентрации полимеров и соотношений полиакрилат натрия – ПЭО, в которых эмульсия устойчива в течение достаточно длительного времени (>1 месяца). Дисперсионной средой в таких эмульсиях является водный раствор ПЭО, а дисперской фазой – водный раствор полиакрилата натрия. Изученные эмульсии являются эффективными загустителями различных коллоидных систем.

Хорошо известно, что при полимеризации акриловой (АК) и метакриловой кислот (МАК) в кислых средах в присутствии ПЭО образуются стехиометрические комплексы, стабилизированные водородными связями [1, 2]. Кооперативные взаимодействия растущего макрорадикала поликарбоновой кислоты с цепочкой ПЭО оказываются возможными лишь при некоторой критической длине макрорадикала. Это взаимодействие существенным образом влияет на кинетику радикальной полимеризации ненасыщенных карбоновых кислот.

Совершенно другая картина наблюдается при полимеризации солей ненасыщенных карбоновых кислот в нейтральных и слабощелочных средах в присутствии ПЭО. В этом случае получается дисперсная система, которую следует рассматривать как новый класс эмульсий типа вода – вода. Такие эмульсии образуются в смесях несовместимых водорастворимых полимеров, причем водный раствор одного из полимерных компонентов смеси образует дисперсионную среду, а раствор второго – дисперсионную fazу [3].

В настоящей работе изучено влияние условий полимеризации акрилата натрия (АКNa) в присутствии ПЭО (pH, концентрация полимеров, состав реакционной смеси и т. п.) на формирование эмульсий типа вода – вода.

Радикальную полимеризацию АКNa проводили в водном растворе ПЭО в токе сухого азота в четырехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником, термометром. Реакционную смесь готовили смешением необходимых количеств растворов АКNa и ПЭО фиксированной концентрации (табл. 1). Реакционную смесь доводили до нужного значения pH раствором 0,1 н. NaOH. В качестве инициатора использовали смесь персульфата аммония (ПСА) и триэтиламина (ТЭА). Инициатор вводили в реакционную систему при 35–40°. Полимеризацию осуществляли при 65° в течение 5 ч.

В работе использовали ПЭО с $M_w=20\,000$ (Япония).

Формирование эмульсии исследовали на фазовом микроскопе «OLYMPUS» (Япония). Состав непрерывной фазы анализировали методом полярографии переменного тока. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1.

Взаимодействие между ПАКNa и ПЭО в дисперсной системе анализировали методами ЯМР-спектроскопии на приборе «Jeol PMX 60SI» (Япония) и раман-спектроскопии на рамановском спектрометре «SPEX 1403» (США).

Реологические исследования эмульсии проводили на ротационном вискозиметре NDY-4 при скорости вращения 12 об/мин и температуре 25°.

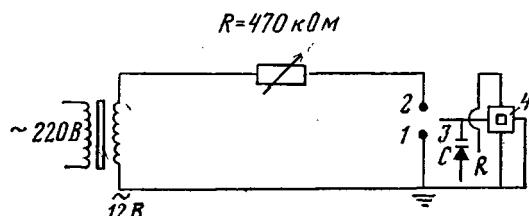


Рис. 1. Схема полярографа переменного тока ($C=0,01$ мкФ, $R=1$ кОм). 1 – измерительный электрод (серебряный электрод с ртутным покрытием); 2 – вспомогательный электрод (платиновая проволока); 3 – электрод сравнения (Hg_2Cl_2); 4 – двойной следящий осциллограф SP-071В

В работе [3–6] показано, что радикальная полимеризация АКНа в присутствии ПЭО сопровождается образованием нового класса эмульсий типа «вода – вода». Решающее влияние на стабильность и формирование этого класса эмульсий оказывает суммарная концентрация полимерных компонентов, их мольное отношение pH, концентрация инициатора, температура и наличие эмульгатора. В табл. 1 приведены результаты исследования возможности образования стабильных эмульсий в зависимости от соотношения полимерных компонентов $W=[\text{ПАКNa}]:[\text{ПЭО}]$, где $[\text{ПАКNa}]$ и $[\text{ПЭО}]$ – концентрации ПАКNa и ПЭО, выраженные в осново-моль/л, и от суммарной концентрации полимеров в смеси. Видно, что стабильные эмульсии вода – вода образуются, когда $[\text{ПАКNa}] \geq 1,09$ моль/л, мольное соотношение W и общая весовая концентрация C полимерных компонентов находятся в интервале 0,1–0,5 и 20–50% соответственно. В противном случае в результате полимеризации ПАКNa в присутствии ПЭО получаются либо прозрачные растворы, либо вязкие гели. Образование стабильных эмульсий в исследованных полимерных смесях во многом определяется pH и концентрацией инициатора (табл. 2 и 3), влияние ко-

Таблица 1

Влияние соотношения исходных веществ на состояние системы
($[\text{ПСА}]=6 \cdot 168 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{TЭА}]=2,832 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\text{pH}=7-8$)

Концентрация компонентов, моль/л		Мольное соотношение (ПАКNa : ПЭО)	Концентрация в системе, вес. %	Вязкость продукта (25°), сП	Состояние продукта	Стабильность продукта, мес
ПАКNa	ПЭГ					
0,65	6,50	0,10	35,73	1,00	Прозрачный раствор	—
1,09	5,46	0,50	36,22	—	Эмульсия	~1
1,27	3,90	0,33	31,36	7,45	То же	~1
1,60	1,70	0,90	31,54	17,00	»	~4
2,42	2,42	1,00	33,40	Слоистый	Слоистый	—
3,03	1,01	3,00	32,93	Гель	Гель	—
0,67	2,02	0,33	15,2	—	Прозрачный раствор	—
1,08	3,25	0,33	26,4	305	Эмульсия	>3
1,27	3,90	0,33	31,4	7,45	То же	~1
1,71	5,14	0,33	41,8	9,08	»	>3

Таблица 2

Влияние pH на состояние системы

Концентрация компонентов, моль/л		Мольное соотношение АКНа : ПЭО	рН системы	Вязкость продукта (25° С), сП	Мольное соотношение ПСА : ТЭА	Состояние продукта
ПАКNa	ПЭГ					
1,60	1,70	0,90	13,1	12	0,22	Эмульсия
1,60	1,70	0,90	11,6	15	0,22	То же
1,60	1,70	0,90	9,6	16	0,22	»
1,60	1,70	0,90	7,2	17	0,22	»
1,30	4,00	0,33	4,8	—	0,22	»
1,37	4,21	0,33	3,1	—	0,22	Гель

Таблица 3

Влияние концентрации инициатора на состояние системы ($\text{pH}=8$)

Концентрация компонентов, моль/л		Мольное соотношение АКНа : ПЭО	Вязкость продукта (25°), сП	Мольное соотношение ПСА : ТЭА	Состояние продукта
АКНа	ПЭГ				
1,50	4,51	0,33	—	0,22	Эмульсия *
1,60	1,70	0,90	15,000	0,22	То же
1,50	4,51	0,33	6,910	0,36	»
1,50	4,51	0,33	5,530	0,22	»

* Стабильность продукта ~ 1 мес.

торых изучено при оптимальных для образования стабильных эмульсий типа вода — вода значениях C_t и W . Из табл. 2 видно, что стабильность эмульсий сохраняется в достаточно широком интервале pH (4,8–13,1). При этом повышение pH сопровождается увеличением мутности и стабильности эмульсии. Из табл. 3 видно, что увеличение концентрации инициатора в полимеризующейся системе при $\text{pH} \approx 8$ практически не влияет на образование и стабильность эмульсий. Тем не менее их вязкость падает с ростом концентрации персульфата аммония.

Другой важный фактор, влияющий на синтез стабильных эмульсий в изучаемой полимерной смеси — температура полимеризации. При $T < 60^\circ$ (C_t , W и pH взяты оптимальными, концентрация инициатора равна $6,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) наблюдается продолжительный период индукции (~ 5 ч), в течение которого вязкость и мутность реакционной смеси не изменяются. В результате получается гетерогенная система, характеризующаяся слоистым строением. При $T > 65^\circ$ образуется стабильная эмульсия. При $T = 90$ – 100° индукционный период значительно сокращается. Если по завершении индукционного периода понизить температуру полимеризации до 40° , то получается стабильная эмульсия вода — вода.

Таким образом, приведенные данные показывают, что условия полимеризации АКНа в присутствии ПЭО определяют свойства конечного продукта. При оптимальном выборе C_t и W (табл. 1), pH (табл. 2) и концентрации инициатора (табл. 3) можно получить стабильную эмульсию типа вода — вода.

На рис. 2 представлена типичная микрофотография частиц эмульсии типа вода — вода, образующейся при полимеризации АКНа в присутствии ПЭО. Видно, что дисперсная фаза представляет собой полидисперсные сферические частицы с четко выраженной границей раздела фаз. Диаметр частиц изменяется в пределах 10–100 мкм. Для сравнения на рис. 3 приведена микрофотография геля, полученного полимеризацией АКНа в присутствии ПЭО при $W > 0,5$. В этом случае не наблюдается ярко выраженной фазовой неоднородности системы.

Как следует из изложенного выше, образование эмульсий, исследованных в настоящей работе, происходит в смеси двух несовместимых полимеров. В связи с этим одним из основных вопросов при выяснении механизма получения эмульсий типа вода — вода является вопрос о составе дисперсионной среды и дисперсной фазы. Анализ состава дисперсионной среды проводили методом полярографии. На рис. 4 и 5 приведены полярограммы ПАКНа и ПЭО соответственно. Видно, что эти полярограммы, снятые в одинаковых условиях, различны. Так, на полярограммах ПАКНа отчетливо проявляются две полярографические волны: при напряжении $-1,30$ и $-1,15$ В. Для водных растворов ПЭО полярографические волны находятся при потенциалах $-2,05$ и $-1,75$ В. Различие полярограмм индивидуальных компонентов смеси позволяет использовать метод осциллографической полярографии переменного тока для анализа количественного состава дисперсионной среды в макроэмульсиях типа вода — вода. На рис. 6 показана полярограмма непрерывной фазы эмульсии вода — вода, образующейся при различных соотношениях компонентов смеси. Непре-

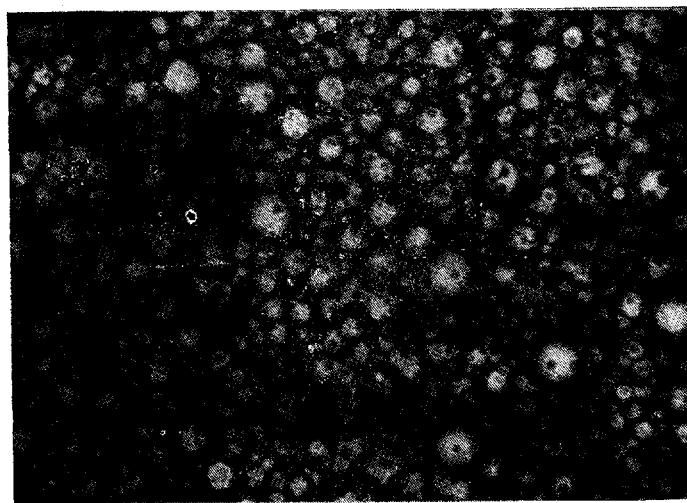


Рис. 2. Микрофотография частиц эмульсии типа вода – вода, образующейся при полимеризации АКNa в присутствии ПЭО

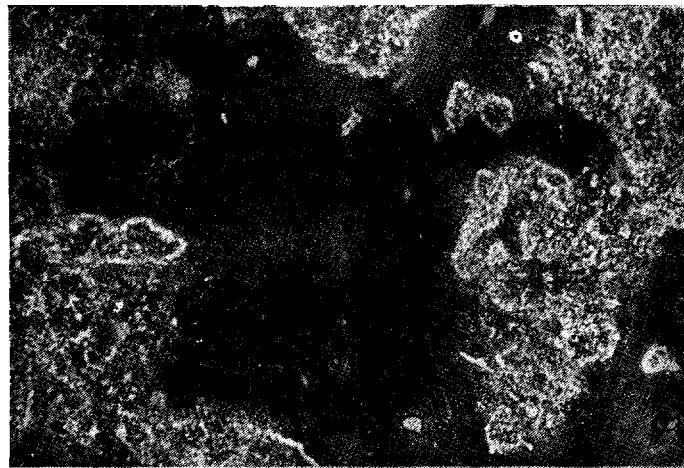


Рис. 3. Микрофотография геля, полученного полимеризацией АКNa в присутствии ПЭО при $W>0,5$

рывная фаза эмульсии получена при ее разрушении в ультрацентрифуге. Вид полярограмм не изменяется в достаточно широком интервале составов полимерной смеси ($0,33 < W < 3$) и в пределах ошибки эксперимента совпадает с полярограммой ПЭО. Исходя из этого, можно заключить, что в достаточно широком интервале состава смеси ПАКNa – ПЭО дисперсионная среда остается постоянной и включает лишь ПЭО. В работе [3] вывод об изменении состава существующих фаз ошибочно сделан на основании анализа роста вязкости в смеси при увеличении содержания ПАКNa. Результаты настоящей работы показывают, что увеличение содержания в полимерной смеси ПАКNa не приводит к изменению состава дисперсионной среды, а рост вязкости эмульсии обусловлен увеличением объема и числа частиц дисперсной фазы.

Из данных полярографии в работе построена фазовая диаграмма трехкомпонентной смеси ПЭО – ПАКNa – вода (рис. 7). На фазовой диаграмме отмечены область стабильной эмульсии Э, область геля Г и область

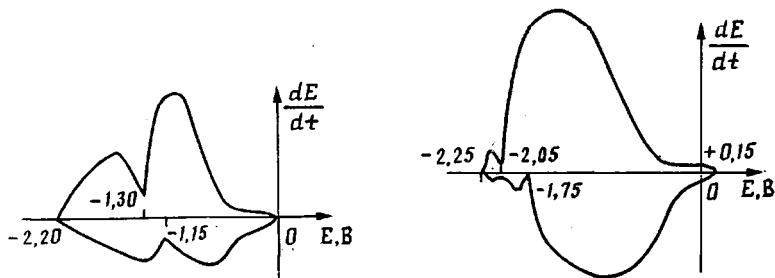


Рис. 4. Полярограммы переменного тока раствора ПАКНа (фоно-вый электролит 1 м. КВг, $x = -0,5$ В/см, $y = 20$ мВ/см, $i_0 = 1,87$ мА)

Рис. 5. Полярограммы переменного тока раствора ПЭО (фоно-вый электролит 1 м. КВг, $x = -0,5$ В/см, $y = 20$ мВ/см, $i_0 = 1,20$ мА)

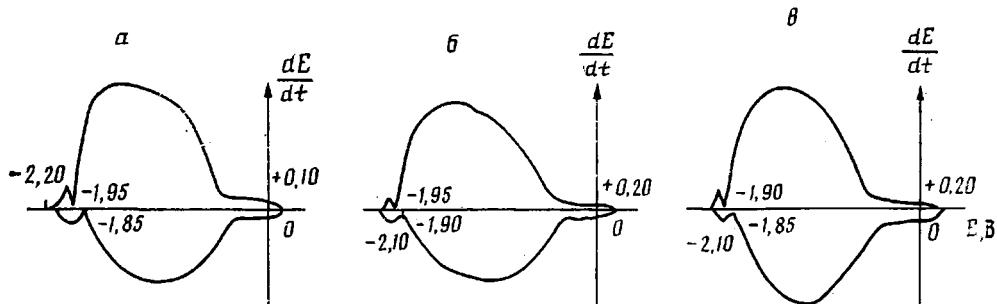


Рис. 6. Полярограмма переменного тока непрерывной фазы эмульсии вода – вода (фоно-вый электролит 1 м. КВг, $x = 0,5$ В/см, $y = 20$ мВ/см, $i_0 = 1,20$ мА). $W = 0,33$ (а); 1,0 (б) и 3,0 (в)

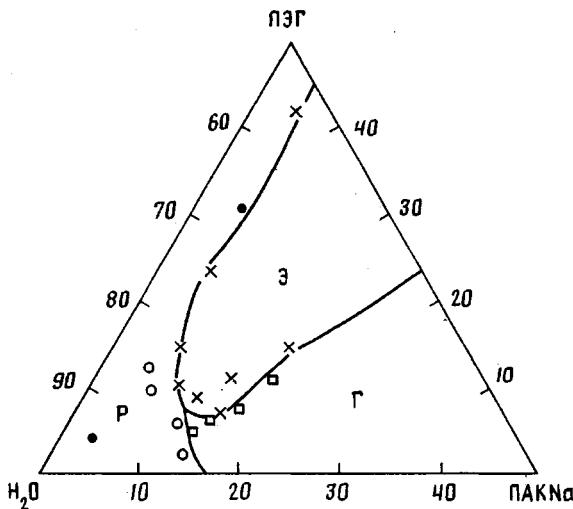


Рис. 7. Фазовая диаграмма трехкомпонентной смеси ПЭО – ПАКНа – H_2O ($\text{pH} = 7–8$)

раствора Р. Видно, что стабильная эмульсия наблюдается в области фазового расслоения полимерной смеси; в гомогенной области, где суммарная концентрация полимеров в растворе невысока (см. также табл. 1), система представляет собой раствор. Увеличение суммарной концентрации полимеров вне области бинодали приводит к образованию полимерного геля.

Типичная эмульсия вода – вода изучена методами ЯМР- и рамановской спектроскопии. На рис. 8 приведен типичный ЯМР-спектр такой эмульсии (спектр б), а также раствора ПАКНа (спектр в) и ПЭО (спектр а). Видно, что ЯМР ^1H -спектр микроэмulsionи представляет собой суперпозицию спектров индивидуальных компонентов. Отсутствие

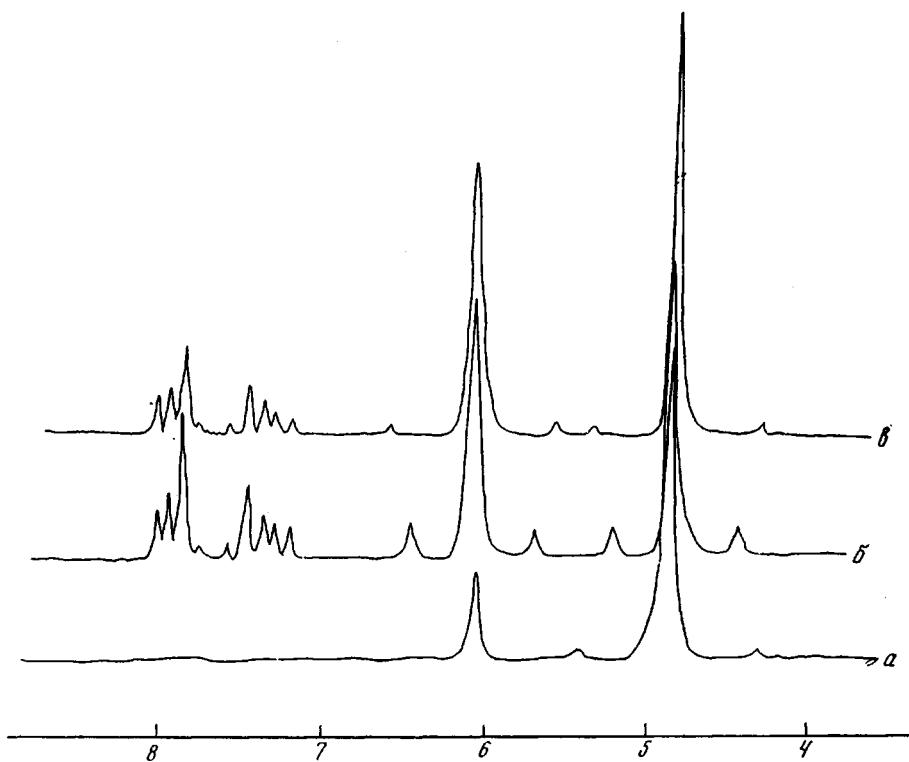


Рис. 8. ЯМР ^1H -спектры раствора ПЭО (а), эмульсии типа вода – вода (б) и раствора ПАКNa (в)

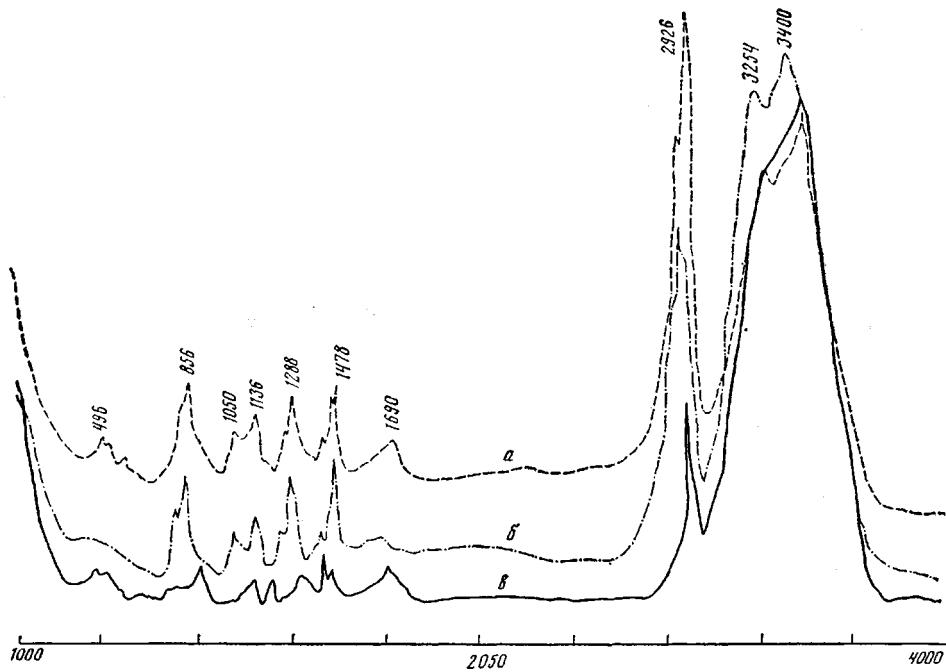


Рис. 9. Рамановские спектры: а – эмульсия типа вода – вода; б – раствор ПЭГ; в – раствор ПАКNa

специфических хим. сдвигов на ЯМР ^1H -спектре полимерной смеси по сравнению со спектрами индивидуальных компонентов, во-первых, показывает, что при полимеризации АКNa в присутствии ПЭО в реакционной смеси не образуется привитых сополимеров, и, во-вторых, свидетельствует об отсутствии интерполимерных комплексов, стабилизированных водородными связями между компонентами полимерной смеси. К аналогичному

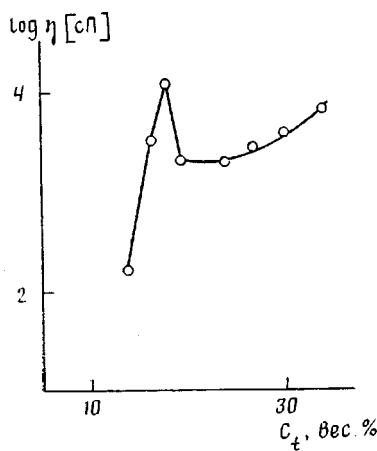


Рис. 10

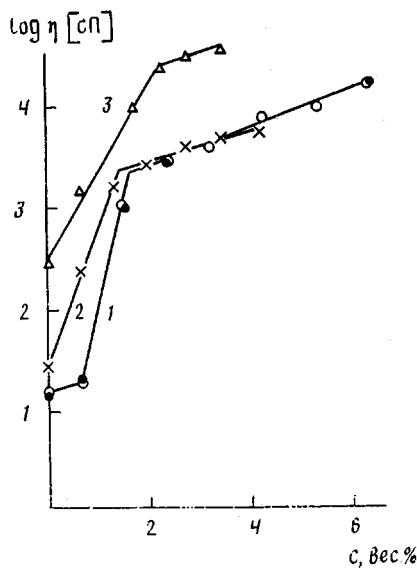


Рис. 11

Рис. 10. Зависимость вязкости эмульсии типа вода – вода от суммарной концентрации полимеров в растворе при $W=0,33$

Рис. 11. Кривые загущения: 1 – латексы сополимеров винил- и винилиденхлорида (концентрация 44,47%, $\eta_0=15$ сП); 2 – латексы акриловой смолы (концентрация 42,75%, $\eta_0=27$ сП); 3 – полиуретановые латексы (концентрация 39,75%, $\eta_0=265$ сП)

выводу приводит анализ результатов рамановской спектроскопии (рис. 9). На рамановском спектре эмульсии отчетливо видны пики индивидуальных ПАКNa и ПЭО и не появляется каких-либо новых пиков. Это также указывает на отсутствие в смеси привитых сополимеров и интерполимерных комплексов.

Наиболее интересным, с нашей точки зрения, является реологическое поведение микрэмulsionии при изменении ее концентрации. На рис. 10 приведена зависимость вязкости эмульсии типа вода – вода от суммарной концентрации полимеров в растворе для $W=0,33$. Видно, что зависимость вязкости микрэмulsionии от C_t экстремальна. Такой вид зависимости η от C_t можно понять исходя из фазового состояния полимерной смеси различной концентрации. Как отмечено выше (табл. 1 и рис. 7), в достаточно широком интервале C_t полимерная смесь представляет собой двухфазную систему, в которой раствор ПЭО образует дисперсионную среду, а ПАКNa формирует микрокапли дисперсной фазы. Вязкость такой микрэмulsionии определяется вязкостью дисперсионной среды. Уменьшение концентрации полимерных компонентов в этом интервале концентраций сопровождается уменьшением концентрации ПЭО в дисперсионной среде, а следовательно, и вязкости всей смеси в целом. При разбавлении микрэмulsionии до концентрации, соответствующей переходу двухфазной системы в однофазную (положение бинодали на рис. 7) система представляет собой гомогенный раствор ПЭО и ПАКNa в общем растворителе. В этом случае ее вязкость определяется суммарной концентрацией полимерных компонентов в растворе. Переход раствора смеси полимеров из двух- к однофазному состоянию сопровождается ростом вязкости системы (рис. 10). При дальнейшем разбавлении гомогенного раствора смеси ПЭО – ПАКNa, как и следовало ожидать, уменьшается вязкость раствора.

Описанный класс эмульсий может с успехом применяться в качестве загустителя различных дисперсных систем. На рис. 11 в качестве примера приведены кривые загущения латексов сополимеров винил- и винилиденхлорида (1), латексов акриловой смолы (2), полиуретановых латексов (3). Видно, что для всех исследованных систем введение в латексный раствор эмульсии типа вода – вода сопровождается резким (в 20–90 раз) ростом вязкости латексных систем. При концентрации микрэмulsionии в

сгущаемой системе 2,1 вес.%, тиксотропный индекс при 28° равен 0,78, что полностью удовлетворяет обычным требованиям к загустителю.

Таким образом, в работе описан новый тип стабильных эмульсий вода — вода, формирующихся при полимеризации акрилата натрия в водном растворе в присутствии ПЭО. Водный раствор ПЭО в таких системах играет роль непрерывной (дисперсионной) среды, а водный раствор ПАКNa — дисперсной фазы. Такие эмульсии весьма перспективны для промышленного использования, например в качестве загустителей различных дисперсных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Осада Е., Антипина А. Д., Паписов И. М., Кабанов В. А., Каргин В. А. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 191. № 2. С. 399.
2. Антипина А. Д., Барановский В. Ю., Паписов И. М., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 4. С. 941.
3. Yoshikazu Hosoda et al. J. Polymer Sci. 1984 № 4. P. 575.
4. Пат. 721. Япония. 1980.
5. Пат. 722. Япония. 1980.
6. Пат. 4673. Япония. 1981.
7. Whitby G. S. et al. Ingustr. Engng Chem. 1950 V. 42. № 3. P. 444.
8. Spevacheck Y. et al. Makromolek. Chem. 1974. B. 175. S. 2939.
9. Bernard B. et al. Macromolecules. 1985. V. 18. № 10.

Нанкинский университет,
Китай

Поступила в редакцию
10.11.90

Tzin Chzhenchun, Khi Yundun, Chzhu Yun

STUDY OF CONDITIONS OF FORMATION AND PROPERTIES OF EMULSIONS FORMED IN THE COURSE OF POLYMERIZATION OF SODIUM ACRYLATE IN AQUEOUS SOLUTION IN THE PRESENCE OF POLYETHYLENE OXIDE

S u m m a r y

Formation of stable emulsions in the course of polymerization of sodium acrylate in aqueous solution in the presence of polyethylene oxide is firstly described. The ranges of pH, polymers concentration and sodium acrylate: PEO ratios for which an emulsion is stable during rather long time (1 month) have been determined. Aqueous solution of PEO is a dispersive medium in such emulsions, while the aqueous solution of sodium acrylate is a dispersive phase. The emulsions under study are effective thickening agents for various colloid systems.