

УДК 541.64:542.952

© 1991 г. Е. Б. Малюкова, С. В. Наумова, И. А. Грицкова,
А. Н. Бондарев, В. П. Зубов

**ЭМУЛЬСИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
ВИНИЛОВЫХ И ДИЕНОВЫХ МОНОМЕРОВ
С ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ
СОМОНОМЕРАМИ**

Синтезированы катионные и анионные поверхностно-активные мономеры, имеющие различную поверхностную активность и реакционную способность. На основании исследования коллоидно-химических свойств синтезированных поверхностно-активных мономеров и эмульсий различных мономеров, полученных в их присутствии, выбраны условия проведения эмульсионной сополимеризации с использованием поверхностно-активных мономеров. Изучена кинетика сополимеризации виниловых и диеновых мономеров в присутствии катионных и анионных поверхностно-активных мономеров и свойства образующихся латексов и сополимеров. Показано, что использование поверхностно-активных мономеров при эмульсионной полимеризации различных мономеров позволяет существенно понизить концентрацию эмульгаторов и проводить процесс без добавления других ПАВ при сохранении стабильности реакционной системы.

Особое внимание в работах Медведева и сотр. [1–3] уделялось топохимии эмульсионной полимеризации. Систематические исследования кинетики полимеризации виниловых мономеров в присутствии инициаторов и эмульгаторов различной природы позволили авторам сформулировать представления о протекании эмульсионной полимеризации в зоне адсорбционных слоев на поверхности полимерно-мономерных частиц (ПМЧ).

Эти представления нашли хорошее подтверждение при исследовании эмульсионной сополимеризации виниловых мономеров с ионогенными и поверхностно-активными сомономерами. Сополимеризацию виниловых мономеров с ионогенными или поверхностно-активными мономерами (ПАМ) проводят не только для модификации свойств полимеров и латексов, но и для повышения стабильности реакционных систем в процессе синтеза латексов, а также для понижения пенообразующей способности, уменьшения концентрации эмульгатора в системе при создании экологически чистых производств.

Наиболее перспективным способом повышения стабильности реакционных систем и уменьшения концентрации эмульгатора представляется сополимеризация виниловых мономеров с ПАМ.

Сополимеризация виниловых и диеновых мономеров с ПАМ, а также сведения о коллоидно-химических свойствах ПАМ, необходимых для выбора условий проведения сополимеризации в их присутствии, описаны весьма скучно и представлены в основном в патентной литературе. Тем не менее к настоящему времени синтезировано большое количество ПАМ ионогенной и неионной природы [4–8].

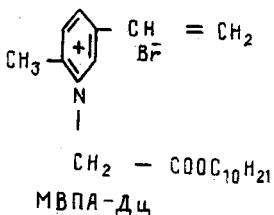
По патентным данным латексы и полимеры, полученные в присутствии сополимеризующихся эмульгаторов, обладают улучшенными свойствами по сравнению с аналогичными латексами и полимерами, синтезированными с использованием насыщенных ПАВ [9–18].

Изучение некоторых коллоидно-химических свойств ПАМ различной природы показало [19, 20], что, несмотря на наличие в составе их молекул реакционноспособных двойных связей, для ПАМ характерны все кол-

лоидно-химические свойства, присущие насыщенным ПАВ: способность понижать поверхностное и межфазное натяжение, стабилизировать эмульсии углеводородов, образовывать в водных растворах при определенных концентрациях мицеллы.

С целью выбора оптимальной структуры ПАМ, обеспечивающей синтез устойчивых латексов до высоких конверсий мономеров при пониженных концентрациях эмульгатора, были синтезированы катионные и анионные ПАМ, имеющие различные поверхностную активность и реакционную способность [16, 24].

Применение катионных ПАВ для стабилизации латексов привлекает возможностью получения дисперсий с положительно заряженными полимерными частицами. Однако катионоактивные ПАВ имеют ограниченное применение в качестве эмульгаторов при эмульсионной полимеризации из-за низкой стабильности реакционной системы и конечного латекса. Катионные ПАМ различной структуры были использованы при полимеризации виниловых и диеновых мономеров [16–18]. Было показано, что поверхностная активность ПАМ, соотношение реакционных способностей ПАМ и основного мономера существенно влияют на механизм эмульсионной полимеризации, состав и свойства сополимеров. Так, приведенный ниже ПАМ на основе N-алкилацето-2-метил-5-винилпиридиний бромида (МВПА-Р, где R=C₁₀–C₁₂) характеризуются высокой поверхностной активностью и способностью стабилизировать эмульсии масло – вода [19]:



Следует отметить высокую дисперсность мономерных эмульсий, например стирола, стабилизованных МВПА-Дц, которые наряду с основной фракцией мономерных капель ($d=10$ мкм) содержат фракцию капель с $d<1$ мкм, доля которой увеличивается во времени.

Полимеризация стирола, метилметакрилата и хлоропрена в присутствии МВПА-Дц протекает с малым индукционным периодом и постоянной скоростью до конверсии мономера 75–90% (рис. 1), эмульсия стабильна в процессе синтеза вплоть до полной конверсии мономера. В то же время при полимеризации тех же мономеров в присутствии насыщенного катионного ПАВ (цетилпиридиний бромида – ЦПБ) реакционная система теряет агрегативную устойчивость в ходе процесса, и конечные латексы содержат до 10% и более коагулюма.

В ходе полимеризации стирола в присутствии МВПА-Дц поверхностное натяжение латекса увеличивается и достигает значения, близкого к поверхностному натяжению воды, при степени конверсии 10%, т. е. выше этой конверсии ПАМ в воде отсутствует.

Данные ИК-спектроскопии и турбидиметрического титрования продуктов сополимеризации стирола с МВПА-Дц, выделенных на разных конверсиях, свидетельствуют о том, что МВПА-Дц расходуется на ранних стадиях полимеризации, образуя блок-сополимеры МВПА-Дц со стиролом, причем кинетика расхода ПАМ симбатна кинетике его убыли из водной фазы реакционной системы. При этом были рассчитаны константы сополимеризации стирола с МВПА-Дц, которые оказались равными $r_1=-0,2$ и $r_2=2,0$ [23]. Полученные результаты открывают возможность синтеза высокостабильных латексов с положительным зарядом на поверхности частиц.

Поверхностно-активные вещества анионного типа более распространены в эмульсионной полимеризации вследствие своей высокой стабилизирующей способности, в меньшей степени зависящей от pH среды, чем

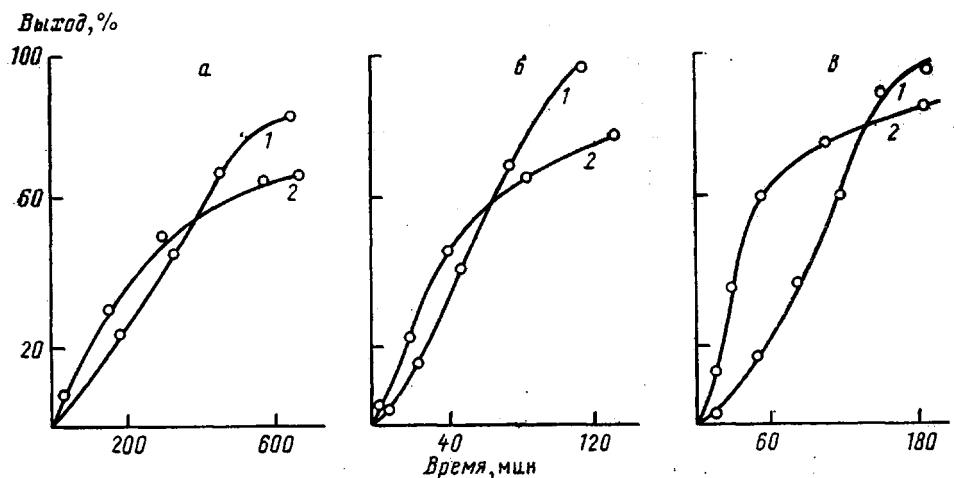
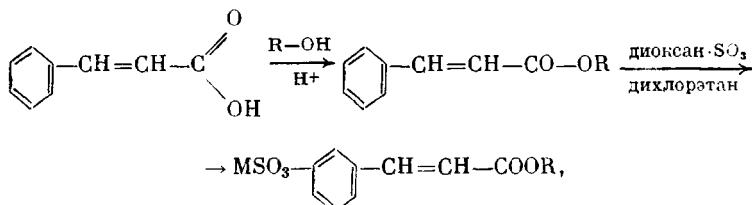


Рис. 1. Зависимости выхода полимера от времени при полимеризации стирола (а), хлоропрена (б) и метилметакрилата (в) в присутствии МВПА-Д_ц (1) и ЦПБ (2). Концентрация ПАВ – 1 мас.% в водной фазе, соотношение фаз 1 : 2

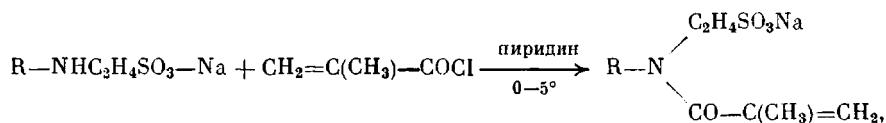
это характерно для катионных ПАВ. Анионные поверхностно-активные мономеры также описаны в большем количестве публикаций [4, 5, 20, 22, 25–30].

Наиболее детальное исследование коллоидно-химических свойств ПАМ было проведено для анионных ПАМ с низкой реакционной способностью на примере производных сульфокоричной кислоты (М-СКК-R) и анионных ПАМ с высокой реакционной способностью, в качестве которых использовали сульфопроизводные алкиламидов метакриловой кислоты (АЭСМ-1 и АЭСМ-2) [22].

Их синтез проводили по следующим схемам:



где: R=—C_nH_{2n-1}; n=10; 12; M=K⁺, Na⁺, NH₄⁺.



где R=—C₁₀H₂₁; —C₁₂H₂₅ (АЭСМ-1).

Для данных ПАМ были получены изотермы поверхностного и межфазного натяжения на границах водный раствор – воздух и водный раствор – стирол (бутилакрилат) и рассчитаны поверхностная активность ПАМ, максимальная адсорбция и площадь, занимаемая молекулой ПАМ на межфазной границе раздела.

Наиболее поверхностно-активным в ряду ПАМ – производных сульфокоричной кислоты на межфазных границах стирол – вода и бутилакрилат – вода оказался NH₄-СКК-12, а также АЭСМ-1.

Как видно из данных, приведенных на рис. 2, эмульсии стирола и бутилакрилата, стабилизованные этими ПАМ, характеризуются более высокой дисперсностью, чем эмульсии данных мономеров, полученные в присутствии анионактивного эмульгатора – алкилсульфоната натрия (Е-30). На межфазных границах стирол, бутилакрилат – вода в присутствии ПАМ в статических условиях наблюдается самопроизвольное обра-

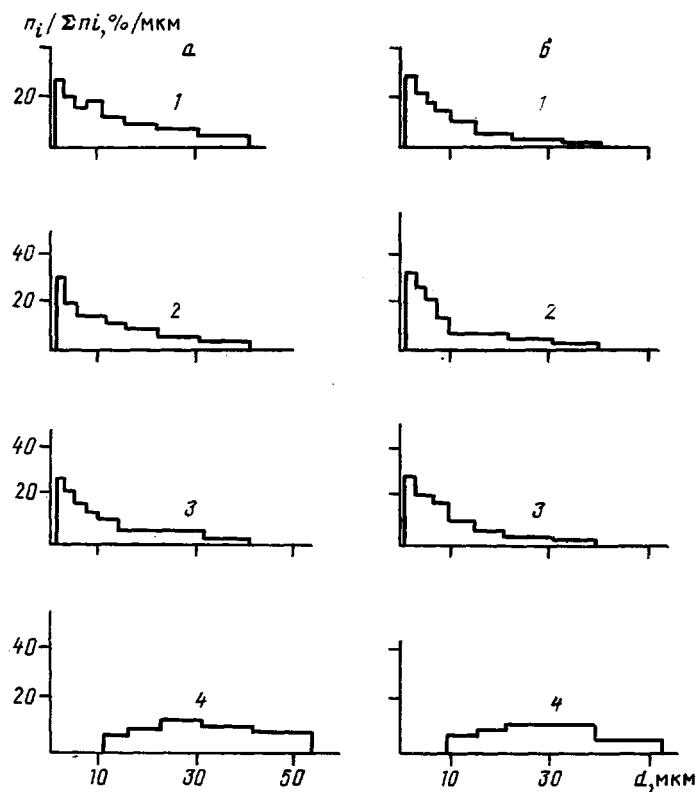


Рис. 2. Гистограммы распределения по размерам капель эмульсий стирола (а) и бутилакрилата (б), стабилизированных 1 мас.% ПАВ. 1 – $\text{NH}_4\text{-СКК-12}$, 2 – АЭСМ-1, 3 – АЭСМ-2 и 4 – Е-30. Соотношение фаз 1 : 2

зование микроэмulsionи. Эффективность этого процесса заметно возрастает при введении ПАМ в мономерную фазу. Интенсивность микроэмульсирования на межфазной границе тем выше, чем больше растворимость ПАМ в углеводородной фазе. Все это обусловливает высокую концентрацию ПАМ в поверхностном слое ПМЧ – основной зоне полимеризации и создает благоприятные условия для его сополимеризации с основными мономерами.

На рис. 3 представлены кривые конверсия – время для полимеризации стирола, бутилакрилата и хлоропропена в присутствии ПАМ и для сравнения в присутствии Е-30 при прочих равных условиях.

Видно, что полимеризация протекает с небольшими индукционными периодами и постоянными скоростями до конверсий мономера 80–90% в присутствии ПАМ и до конверсий мономера 40–50% в присутствии Е-30.

Эмульсионная система в присутствии ПАМ, начиная с 10%-ной конверсии мономера, целиком стабильна и не расслаивается даже при разрушении ее в поле центробежных сил, в то время как при полимеризации мономеров в присутствии Е-30 эмульсия практически сразу расслаивается при прекращении перемешивания и полимеризации при низких конверсиях мономеров и характеризуется низкой устойчивостью вплоть до 40–50%-ной конверсии.

Следует отметить, что латексы были получены при концентрации ПАМ в 4–5 раз ниже обычно используемой концентрации Е-30 и при сохранении стабильности реакционной системы в процессе синтеза латексов.

На определяющую роль в стабилизации ПМЧ и латексов ионогенных групп ПАМ указывают данные по изучению ξ -потенциалов полистирольных латексов, полученных при полимеризации стирола в присутствии К-СКК-12, инициированной персульфатом калия и ДАК. Синтезирован-

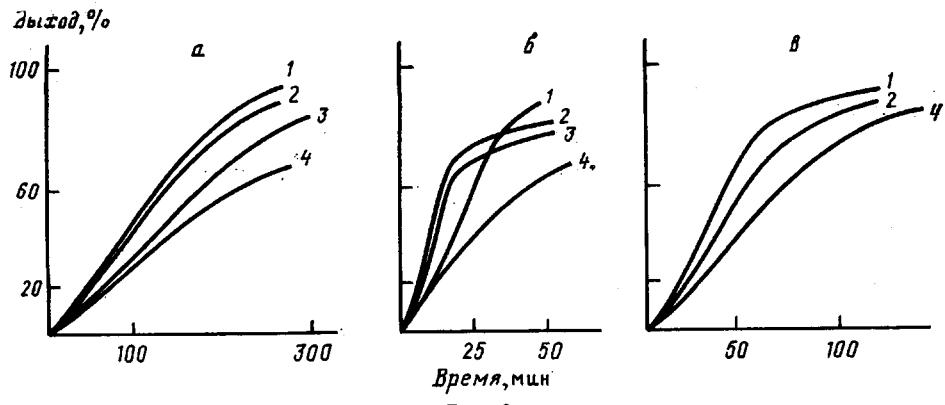


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости выхода полимера от времени при полимеризации стирола (а), бутилакрилата (б) и хлоропрена (в) в присутствии эмульсаторов К-СКК-12 (1), АЭСМ-1 (2), АЭСМ-2 (3) и Е-30 (4)

Рис. 4. Степень вхождения ПАМ в состав сополимера в зависимости от конверсии стирола
1—АЭСМ-1, 2—К-СКК-12

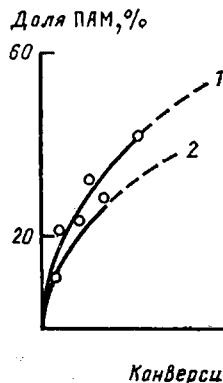


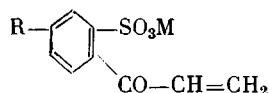
Рис. 4

ные латексы характеризовались близкими значениями ξ -потенциалов (-60 и -58 мВ соответственно).

Зависимости скорости полимеризации стирола, молекулярных масс полимеров и диаметров латексных частиц от концентраций инициатора и ПАМ имеют обычный для эмульсионной полимеризации характер.

Исследование продуктов полимеризации стирола в присутствии ПАМ методом ИК-спектроскопии показало, что ПАМ в процессе полимеризации входит в состав сополимера, причем наибольшая скорость расхода ПАМ наблюдается на ранних конверсиях мономеров в период формирования ПМЧ (рис. 4).

Поверхностно-активные мономеры К-СКК-12, АЭСМ-1 и ПАМ на основе сульфофенилацрилата (СФА-12) формулы [28]



где $\text{R}=-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$; $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$; $\text{M}=\text{Na}^+$; K^+ были использованы при полимеризации метил- и этилакрилата, метилметакрилата, хлоропрена и сополимеризации эфиров акриловой и метакриловой кислот с непредельными кислотами без добавления других ПАВ. При этом удалось понизить концентрацию эмульгатора в 2–3 раза при сохранении стабильности реакционной системы.

При пониженной концентрации ПАВ, в качестве которых также использовали различные ПАМ [29, 30], были получены полистирольные дисперсии с узким распределением частиц по размерам, обладающие высокой устойчивостью к действию электролитов, температуры, редисперсированию.

Таким образом, использование ПАМ при эмульсионной полимеризации различных мономеров позволяет не только существенно уменьшить

концентрацию эмульгаторов, но и проводить процесс без добавления других ПАВ при сохранении стабильности реакционной системы. При этом образуются высокоустойчивые латексы, в водной фазе которых практически отсутствует эмульгатор.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бережной Г. Д., Хомиковский П. М., Медведев С. С., Полуян И. В. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 1. С. 79.
2. Медведев С. С. // Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул. М., 1968.
3. Medvedev S. S., Gritskova I. A., Zutikov A. V., Sedakova L. I., Berejnoi G. D. // J. Macromolec. Sci. A. 1973. V. 7. № 3. P. 715.
4. Tauer K., Goebel K.-H., Kossmella S., Neelsen J., Stahler K. // Plaste und Kautsch. 1988. B. 35. № 10. С. 373.
5. Chen Show-an, Chang Hern-Show // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1985. V. 23. № 10. P. 2615.
6. Ito K., Yokoyama S., Arakawa F. // Polymer Bull. 1986. V. 16. № 4. P. 345.
7. Dickstein J. // J. Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1986. V. 27. № 1. P. 427.
8. Ottewill R. V., Satgurunathan R., Waite A. F., Westby M. J. // Brit. Polymer J. 1987. V. 19. Р. 435.
9. Абэ М., Нагата М. Пат. 50-154745 Япония. 1975 // РЖХим. 1978. Т. 3. № 9. С. 82.
10. Козука К., Кабаяши Ш. Пат. 3980622 США. 1975 // РЖХим. 1977. Т. 2. № 12. С. 51.
11. Инагаки Т., Накаяма Т. Пат. 57-53503 Япония. 1982 // РЖХим. 1983. Т. 2. № 2. С. 78.
12. Сакаи Х., Хамада С., Яманака И. Пат. 3781248 США. 1973 // РЖХим. 1975. Т. 2. № 1. С. 48.
13. Samour Callo S. M., Richards Mildred C. Pat. 3879447 USA. 1972 // РЖХим. 1973. Т. 3. № 3. С. 93.
14. Dickstein J. Pat. 4075411 USA. 1975 // РЖХим. 1978. Т. 3. № 19. С. 82.
15. Татинай Т., Имаи Н., Такэути Д., Вада А. Пат. 56-4308 Япония. 1974 // РЖХим. 1983. Т. 3. № 3. С. 53.
16. Малюкова Е. Б., Залыгина Г. К., Грицкова И. А., Праведников А. Н., Егоров В. В., Зубов В. П. А. с. 1159932 СССР // Б. И. 1985. № 13.
17. Егоров В. В., Орлов Ю. Н., Зубов В. П., Грицкова И. А., Малюкова Е. Б. А. с. 1174428 СССР // Б. И. 1985. № 25.
18. Орлов Ю. Н., Егоров В. В., Малюкова Е. Б., Грицкова И. А., Зубов В. П. А. с. 1162787 СССР // Б. И. 1985. № 23.
19. Егоров В. В., Симакова Г. А., Малюкова Е. Б., Залыгина Г. К., Зубов В. П., Грицкова И. А. М., 1983. 5 с. - Деп. в ВИНТИ 27.05.83, № 4170.
20. Куркина Т. Н., Симакова Г. А., Малюкова Е. Б., Егоров В. В., Грицкова И. А., Зубов В. П. // Коллоидн. журн. 1988. Т. 50. № 5. С. 578.
21. Егоров В. В., Зубов В. П., Костромин С. Г., Симакова Г. А. А. с. 713868 СССР // Б. И. 1979. № 2.
22. Кабанов В. А., Зубов В. П., Егоров В. В., Несмелова С. В., Малюкова Е. Б., Грицкова И. А., Праведников А. Н. А. с. 1010059 СССР // Б. И. 1983. № 13.
23. Малюкова Е. Б., Егоров В. В., Зубов В. П., Грицкова И. А., Праведников А. Н. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 265. № 2. С. 375.
24. Орлов Ю. Н., Егоров В. В., Зубов В. П., Малюкова Е. Б., Грицкова И. А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 1. С. 69.
25. Gillaumet J. L., Pichot C., Guillot J. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1988. V. 26. P. 1937.
26. Green B. W., Sheetz D. P., Filler T. D. // J. Colloid Interface Sci. 1970. V. 32. № 1. Р. 90.
27. Малюкова Е. Б., Несмелова С. В., Грицкова И. А., Праведников А. Н., Егоров В. В., Зубов В. П., Кабанов В. А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 6. С. 1420.
28. Кабанов В. А., Зубов В. П., Егоров В. В. А. с. 1010058 СССР // Б. И. 1983. № 13.
29. Наумова С. В., Малюкова Е. Б., Русанова Е. С., Волкова Л. И., Грицкова И. А., Евстигнеева Р. П. А. с. 1268592 СССР // Б. И. 1986. № 41.
30. Егоров В. В., Зубов В. П., Малюкова Е. Б., Наумова С. В., Грицкова И. А. А. с. 1456413 СССР // Б. И. 1989. № 5.

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

Поступила в редакцию
03.01.91

**Ye. B. Malyukova, S. V. Naumova, I. A. Gritskova,
A. N. Bondarev, V. P. Zubov**

**EMULSION COPOLYMERIZATION OF VINYL AND DIENE
MONOMERS WITH SURFACE-ACTIVE COMONOMERS**

S u m m a r y

Cationic and anionic surface-active monomers having various surface activity and reactivity have been synthesized. Basing on the results of the study of colloid-chemical properties of these monomers and emulsions of various monomers obtained in their presence the condition of emulsion copolymerization using surface-active monomers were chosen. The kinetics of copolymerization of vinyl and diene monomers in the presence of cationic and anionic surface-active monomers and properties of formed latexes and copolymers were studied. Usage of surface-active monomers in emulsion polymerization of various monomers was shown to permit to decrease essentially the emulsifiers concentration and to lead the process without the addition of other surfactants with keeping the stability of the reaction system.