

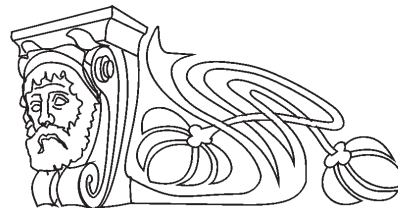


УДК 541(64+127):542.952

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ АКРИЛАТНЫХ ЛАТЕКСОВ ПРИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ОТСУТСТВИЕ ЭМУЛЬГАТОРА

Н. В. Кожевников, М. Д. Гольдфейн, Н. И. Кожевникова

Саратовский государственный университет
E-mail: KozevnikovNV@info.sgu.ru



Эмульсионная полимеризация алкилакрилатов и их сополимеризация с некоторыми водорастворимыми мономерами (метакриловая кислота, акрилонитрил) в отсутствие эмульгатора исследованы dilatометрическим методом и методом спектра мутности. Показана возможность синтеза стабильных полимерных дисперсий в специально подобранных условиях по температуре, концентрации инициатора (персульфат аммония), наличию и природе сомономеров. Обсуждаются механизмы формирования и стабилизации латексных частиц, осуществляющиеся концевыми группами макромолекул, поверхностно-активными олигомерами (играющими роль эмульгатора), полярными группами сомономеров.

Ключевые слова: безэмульгаторная эмульсионная полимеризация, алкилакрилаты, метакриловая кислота, акрилонитрил, персульфат аммония, стабилизация дисперсии, механизм, кинетика.

Some Peculiarities of Formation of Acrylate Latexes by Emulsifier-free Emulsion Polymerization

N. V. Kozhevnikov, M. D. Goldfein, N. I. Kozhevnikova

Emulsion polymerization of alkylacrylates and its copolymerization with some water-soluble monomers (metacrylic acid, acrylonitrile) in the absence of emulsifier were investigated by means of dilatometry and the turbidity spectrum method. The feasibility of synthesis of stable polymeric dispersions under specially selected conditions by temperature, concentration of the initiator (ammonium persulfate), presence and nature of comonomers is shown. The mechanisms of formation and stabilization of latex particles are discussed. The particles can be stabilized by end-groups of macromolecules, surfactant oligomers (capable of acting as emulgators), polar-groups of comonomers.

Key words: emulsifier-free emulsion polymerization, alkylacrylates, metacrylic acid, acrylonitrile, ammonium persulfate, stabilization of dispersions, mechanism, kinetics.

Введение

Полимерные дисперсии широко применяются в промышленности, сельском хозяйстве, строительстве, быту. Как правило, их получают методом эмульсионной полимеризации в присутствии стабилизаторов полимерных частиц – эмульгаторов [1]. Однако существует возможность образования некоторых синтетических латексов и при проведении эмульсионной полимеризации без специально добавляемых поверхностно-активных веществ, что позволяет получать более экологически чистый продукт [2].

Синтез таких полимерных дисперсий осложняется необходимостью обеспечения их коллоидной устойчивости, которая в обычной эмульсионной полимеризации достигается введением эмульгатора [3].

В данной работе представлены результаты исследования безэмульгаторной полимеризации алкиловых эфиров акриловой кислоты и их сополимеризации с метакриловой кислотой (МАК) и акрилонитрилом (АН). Указанные мономеры широко используются для получения промышленно важных акриловых полимерных дисперсий, синтезируемых в результате проведения традиционной эмульсионной полимеризации. Кинетика и механизм такой реакции, инициированной персульфатом аммония (ПСА), были ранее исследованы нами [4–6], когда в роли эмульгатора выступали сульфатированные оксипропилированные алкилфенолы или лаурилсульфат натрия. В этих работах отмечается, что в отличие от классических представлений об эмульсионной полимеризации [7] в рассмотренных полимеризационных системах необходимо учитывать не только мицеллярный, но и гомогенный механизм нуклеации [8], взаимодействие радикалов в водной фазе с растворенным в воде мономером (рост цепи) и другими олигомерными радикалами (бимолекулярный обрыв). Кроме того, сделан вывод о присутствии в полимерно-мономерных частицах (ПМЧ) нескольких растущих радикалов, вызывающих гель-эффект, а также о протекании флокуляции ПМЧ на разных стадиях процесса.

В отсутствие эмульгатора влияние этих реакций должно возрастать.

При безэмульгаторной полимеризации, проводящейся с использованием инициаторов персульфатного типа, полимерные частицы стабилизируются заряженными концевыми группами инициатора. Растворенные в воде олигомерные радикалы $M_nSO_4^-$ растут вплоть до достижения критической длины цепи, при которой они теряют растворимость и выделяются из раствора с образованием зародыша ПМЧ, приводя к



гомогенной нуклеации [9]. Стабилизация частиц может быть усилена совместной полимеризацией мономеров с ионизирующимися или высокогидрофильными мономерами.

Кроме того, в безэмульгаторных условиях может быть реализован «мицеллярный» механизм нуклеации, который при внешней схожести существенно отличается от формирования частиц, происходящего в обычной эмульсионной полимеризации. В отсутствие мицелл эмульгатора заряженные первичные радикалы, возникающие в водной фазе при распаде водорастворимого инициатора персульфатного типа, после нескольких актов роста при взаимодействии с растворенным в воде мономером реагируют друг с другом, образуя олигомерные молекулы, обладающие поверхностно-активными свойствами и способные создавать мицеллоподобные структуры, которые играют роль «собственного» эмульгатора. В дальнейшем мономер и олигомерные радикалы абсорбируются этими «мицеллами», где и происходит рост цепей [3].

Таким образом, создаются предпосылки для стабилизации ПМЧ и проведения полимеризации по эмульсионному механизму и без участия специально введенного эмульгатора.

Экспериментальная часть

Исследование безэмульгаторной полимеризации в двухфазной водно-мономерной реакционной системе (доля мономеров – 20%) проводили в атмосфере гелия при постоянном перемешивании (магнитная мешалка) примерно в тех же условиях, что и традиционной эмульсионной полимеризации [4–6], но в отсутствие эмульгатора.

Освобождение реакционных растворов от кислорода воздуха (отдельно мономерной и водной фаз) достигалось многократным повторением процессов их замораживания, высоковакуумной откачки и размораживания в вакууме. Скорость реакции измеряли dilatометрическим методом [10] (в стеклянных приборах разработанной нами конструкции), позволяющим вести непрерывный контроль за ходом процесса от самых начальных его стадий и вплоть до завершения. Оценка размеров и количества полимерных частиц в образующейся дисперсии проводилась методом спектра мутности [11] (спектрофотометр СФ-26). Состав мономеров, концентрация инициатора и значения температуры в проведенных экспериментах указаны в подписях к рис. 1–7. Все реагенты предварительно очищали по стандартным методикам.

Результаты и их обсуждение

В отсутствие эмульгатора полимеризация рассмотренных мономерных систем протекает по эмульсионному механизму, главным образом в полимерно-мономерных частицах. При этом соблюдаются основные закономерности, характерные для реакции в присутствии эмульгатора. На это указывает образование эмульсии уже на начальной стадии полимеризации и относительно устойчивой полимерной дисперсии по её завершению, сходство кинетических кривых (см. рис. 1) и кинетических закономерностей безэмульгаторной и традиционной эмульсионной полимеризации в присутствии специально добавляемых эмульгаторов [6]. А наиболее важные различия этих двух процессов заключаются в способах генерации и стабилизации частиц.

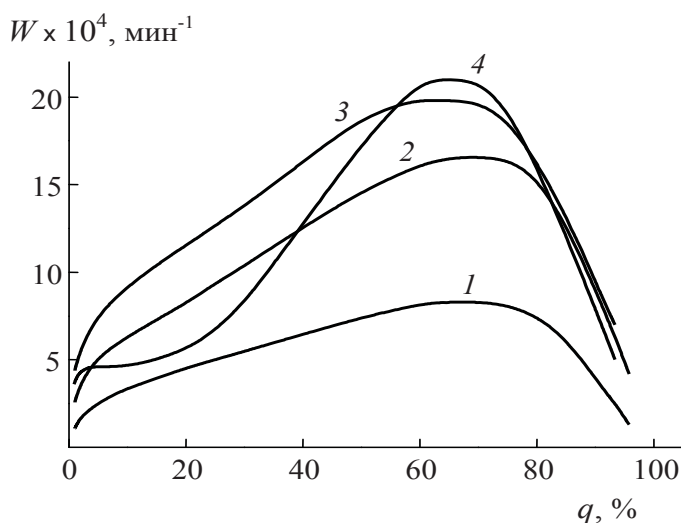


Рис. 1. Зависимость скорости безэмульгаторной эмульсионной сополимеризации МА с АН (4%) и МАК (14 %) от глубины превращения мономера в полимер. [ПСА] × 10³ = 1 (1), 4 (2), 10 (3) и 20 моль/л (4). 70 °С



Кинетика классической эмульсионной полимеризации характеризуется наличием трех основных стадий: быстрое нарастание скорости (обусловленное образованием первичных латексных частиц), стационарная реакция (пока в водной фазе присутствуют капли мономера, а в частицах устанавливается его равновесная концентрация) и завершение процесса (по мере исчерпания мономера в частицах) [4–6]. Те же стадии присущи и безэмульгаторной полимеризации [3], однако их ход и продолжительность зависят от индивидуальности мономеров и условий проведения реакции.

Относительно невысокая стабильность полимерных дисперсий, синтезированных в отсутствие специального эмульгатора, выражалась в том, что при некоторых условиях происходило образование коагулюма в процессе синтеза, а также осадка и осветленного слоя в верхней части дисперсии при её хранении. Это указывает на существование частиц разных размеров: более крупные из них образуют осадок, а мелкие остаются в диспергированном состоянии. Значительный разброс по размерам латексных частиц возможен, если стадия их формирования имеет большую продолжительность. В присутствии эмульгатора происходит образование более однородных дисперсий, так как ПМЧ формируются с высокой скоростью при вхождении радикалов из водной фазы в заполненные мономером мицеллы эмульгатора, где затем с равной вероятностью и протекает полимеризация. (Исключение составляет полимеризация в присутствии некоторых растворимых в мономере эмульгаторов, для которой также характерно образование новых частиц по ходу реакции [5]). Появление осветленного слоя без образования осадка указывает на то, что и в отсутствие специально добавляемого эмульгатора могут возникать хотя и крупные, но однородные по размерам частицы, которые при недостаточно эффективной стабилизации постепенно оседают, образуя два слоя: с повышенным и пониженным содержанием латексных частиц.

Безэмульгаторная полимеризация протекает с более низкой скоростью, чем в присутствии эмульгатора, причем наблюдается более продолжительное по времени и достигаемой глубине превращения нарастание скорости, т.е. дольше продолжается первая стадия процесса – формирование латексных частиц. Дальнейшее изменение скорости реакции (W) с увеличением глубины превращения (q) (см. рис. 1), как и в случае традиционной эмульсионной полимеризации, обусловлено изменением числа частиц в эмульсии вследствие их флокуляции при больших

конверсиях или дополнительной нуклеацией по ходу реакции, а также особенностями протекания реакции в ПМЧ: образование крупных частиц при безэмульгаторной полимеризации способствует возникновению гель-эффекта и увеличению скорости при больших конверсиях, несмотря на снижение в них концентрации мономера.

Показано, что увеличение температуры приводит к росту скорости полимеризации и числа латексных частиц в конечном продукте (N), уменьшению их размеров (r) и количества образующегося коагулюма (P), а также к улучшению стабильности дисперсии. Повышение температуры ускоряет распад инициатора и приводит к более частому проникновению олигомерных радикалов в частицы, увеличивающему их заряд и стабилизацию. При этом растет количество радикалов в водной фазе и возможность их бимолекулярного взаимодействия с образованием ассоциатов водорастворимых поверхностно-активных олигомеров, обладающих мицеллообразующими свойствами и способствующих нуклеации. Повышается и вероятность достижения олигомерными радикалами критической длины цепи, при которой они теряют растворимость и образуют новые частицы. Таким образом, изменение температуры влияет не только на скорость генерации первичных радикалов и их рост в ПМЧ, но и на другие процессы, принимающие участие в нуклеации. Кроме того, с ростом температуры изменяется и величина гель-эффекта, что также влияет на эффективную энергию активации полимеризации. Отношение максимальной скорости к скорости при 10%-ной конверсии (соответствующей второй, стационарной стадии реакции) можно рассматривать в качестве меры гель-эффекта. При сополимеризации бутилакрилата (БА) с АН и МАК в отсутствие эмульгатора оно возрастает с увеличением температуры вплоть до 70–75 °С, а при ещё более высоких её значениях – уменьшается (см. рис. 2), отражая противоположные тенденции во влиянии температуры реакции на вероятность сосуществования в ПМЧ нескольких радикалов. Эта вероятность увеличивается с ростом скорости инициирования, но уменьшается при сокращении размеров частиц, которое происходит в этих условиях. В результате максимальная скорость полимеризации (W_{max}) не подчиняется аррениусовской зависимости и экспериментальные данные в координатах $\lg W_{max} - 1/T$ не ложатся на прямую линию (см. рис. 2), свидетельствуя об изменении механизма реакции в разных температурных диапазонах и роли отдельных факторов, определяющих скорость процесса.

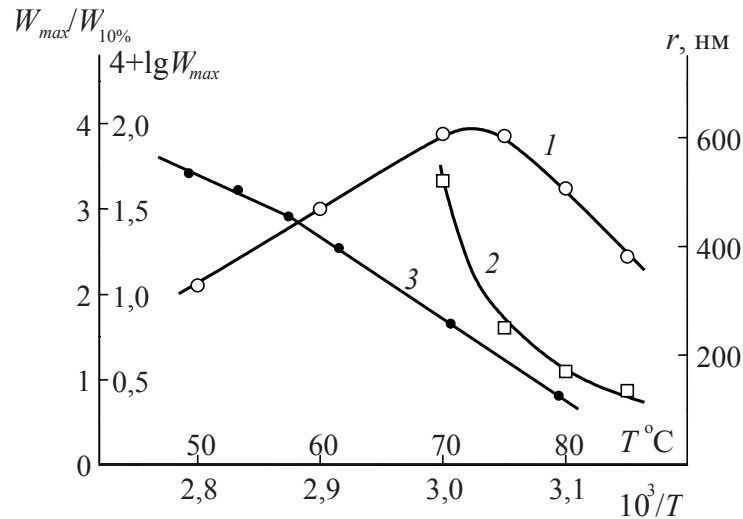


Рис. 2. Зависимость размеров латексных частиц (2) и различий между максимальной и стационарной скоростями (1) эмульсионной сополимеризации БА с АН (4%) и МАК (14%) от температуры реакции. 3 – аррениусовская зависимость для W_{max} . [ПСА] = 40×10^{-3} моль/л

Значительное влияние на безэмульгаторную полимеризацию оказывает и концентрация инициатора. С её увеличением количество латексных

частиц в конечной дисперсии возрастает, но в области еще более высоких концентраций – уменьшается, проходя через максимум (см. рис. 3).

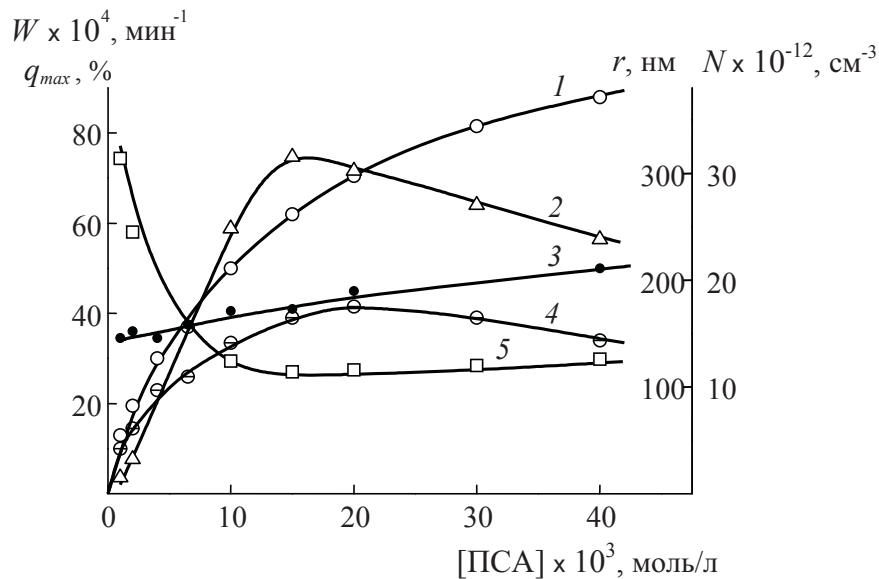


Рис. 3. Зависимость максимальной скорости (1) безэмульгаторной эмульсионной сополимеризации БА с АН (4%) и МАК (14%), глубины превращения, при которой она достигается (2), числа частиц в образующейся полимерной дисперсии (3), их среднего радиуса (5), а также скорости при 10%-ной конверсии (4) от концентрации инициатора. 85 °С

При сополимеризации БА с АН и МАК он наблюдается при [ПСА] = 15×10^{-3} моль/л (85 °С). Изменяется и скорость реакции, причем в различной степени в зависимости от глубины превращения мономера в полимер. При малых

конверсиях (10%) скорость, как и число частиц, имеет экстремальную зависимость от концентрации ПСА. Глубина полимеризации, при которой достигается максимальная для данных условий скорость процесса, с увеличением концентрации



инициатора сдвигается в сторону более высоких значений, а сама скорость увеличивается. Но её логарифмическая зависимость от концентрации инициатора – нелинейна. В мономерной системе на основе БА порядок по инициатору (n_u) уменьшается от 0,6 при $[ПСА] < 10^{-2}$ моль/л до 0,3 при более высоких концентрациях. (Согласно классической теории, $n_u = 0,4$ [7]). В случае сополимеризации метилакрилата (МА) при достаточно высоком содержании инициатора ($> 10^{-2}$ моль/л) W_{max} тоже почти перестает зависеть от скорости инициирования. Дилатометрические измерения в этих системах были проведены при температуре не выше 70 °С, так как исследованные мономеры являются низкокипящими (80 °С – МА, 77 °С – АН). Однако синтез дисперсий без регистрации скорости (в запаянных ампулах) проводили и при более высоких температурах.

Скорость инициирования влияет и на стабильность образующегося продукта. Диспер-

сии на основе БА, в которых при хранении не образуется ни осадок, ни осветленный слой, удалось получить лишь при высокой температуре (80–85 °С) в узком интервале концентраций ПСА $(10-20) \times 10^{-3}$ моль/л и одновременной сополимеризации с МАК и АН. В присутствии только одного из указанных сомономеров в интервале концентраций 0–14% не удалось избежать появления осветленного слоя, но объем и скорость его образования уменьшаются при увеличении концентрации сомономеров.

Расслоение с образованием осветленного слоя (даже более ярко выраженное) происходит и при хранении дисперсий на основе МА. Этот процесс более вероятен в случае синтеза дисперсий с малыми скоростями инициирования, а количество образующегося коагулюма имеет минимальное значение в диапазоне концентраций ПСА $(1-10) \times 10^{-3}$ моль/л (90 °С) (см. рис. 4).

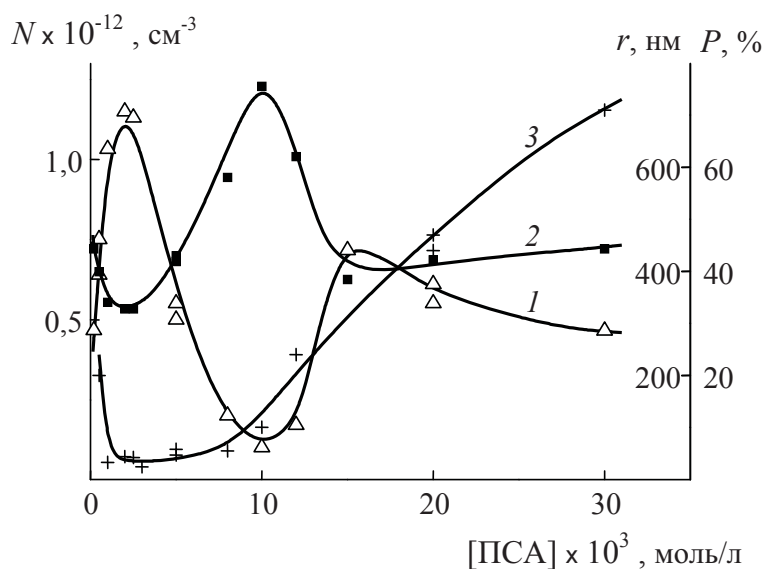


Рис. 4. Зависимость числа частиц (1) в полимерной дисперсии, полученной безэмульгаторной полимеризацией МА с АН (4%) и МАК (14%), их среднего радиуса (2) и количества образующегося коагулюма (3) от концентрации инициатора. 90 °С

Таким образом, стабильные полимерные дисперсии были получены лишь при высокой температуре синтеза, относительно большом содержании гидрофильных сомономеров, в узком интервале концентраций инициатора.

Следует отметить, что при безэмульгаторной сополимеризации алкилакрилатов устойчивость эмульсий и конечных дисперсий снижается в ряду бутилакрилат > этилакрилат > метилакрилат, то есть стабильность ухудшается при увеличении водорастворимости (полярности)

основного мономера. Дисперсии на основе БА состоят из значительно большего числа более мелких частиц, чем на основе МА. Их лучшая стабилизация, в которой участвуют и поверхностно-активные олигомеры, может быть связана с тем, что поверхностная активность «собственных» ПАВ возрастает с увеличением гидрофобности поверхности частиц. Это подтверждается увеличением энергии взаимодействия эмульгатора с органической фазой по мере уменьшения полярности алкилакрилата [1].



Экстремальные зависимости от концентрации ПСА, наблюдаемые для числа частиц в конечной дисперсии и скорости реакции при малых конверсиях (см. рис. 3, 4), как и при полимеризации в присутствии эмульгатора [4–6], связаны с недостаточной стабилизацией латексных частиц и с их флокуляцией, которая происходит при различных степенях превращения, а не только на начальной стадии полимеризации, как это следует из классической теории [7]. Уменьшение числа частиц в полимерной эмульсии по мере увеличения конверсии на третьей стадии безэмульгаторной полимеризации обнаружено экспериментально. В области концентраций ПСА, соответствующих максимальному числу частиц в дисперсии и их минимальным размерам, наблюдается и наименьшее количество образующегося коагулюма, а также наиболее высокая стабильность дисперсии при хранении. Кроме того, содержание инициатора влияет на соотношение различных механизмов нуклеации.

При полимеризации с малыми скоростями инициирования в водной фазе эмульсионной системы содержится низкая концентрация олигомерных радикалов и вероятность их рекомбинации невелика. В этих условиях многие из них успевают достичь критических размеров и образовать первичные частицы по гомогенному механизму. Их стабилизация происходит за счет полярных групп мономеров и заряда на поверхности, возникающего благодаря наличию концевых групп персульфатного инициатора. Для создания достаточной плотности заряда первичные частицы флокулируют на стадии их формирования. В ходе последующей полимеризации, наряду с увеличением объема (и поверхности) частиц, возрастает и их заряд благодаря периодическому вхождению в ПМЧ заряженных олигомерных радикалов $^*M_nSO_4^-$. Увеличение скорости инициирования приводит к росту числа радикалов, превращающихся в первичные частицы, и общее количество ПМЧ увеличивается. При этом происходит также более частое проникновение олигомерных радикалов в частицы, что способствует улучшению их стабилизации и препятствует флокуляции на последующих стадиях реакции.

В области более высоких концентраций инициатора возрастает роль бимолекулярного обрыва цепи вследствие рекомбинации олигомерных радикалов в водной фазе. В результате возникают водорастворимые поверхностно-активные олигомеры, играющие роль эмульгатора. Если их концентрация в воде превысит критическую

концентрацию мицеллообразования (что возможно при достаточно большой скорости инициирования), то ассоциаты этих олигомеров образуют мицеллы, в которые диффундирует мономер и где может протекать полимеризация. В этих условиях возрастает вклад мицеллярного механизма зарождения ПМЧ. Их поверхность с самого начала защищена «собственным» эмульгатором, что препятствует флокуляции на первой стадии реакции и способствует увеличению N . Но если «собственный» эмульгатор образуется и адсорбируется медленнее, чем растет поверхность, требующая стабилизации (большие константа скорости роста цепи k_p и концентрация мономера в частицах, но относительно небольшая скорость инициирования), то происходит флокуляция на второй стадии полимеризации.

На третьей стадии реакции, соответствующей исчезновению капель мономера и снижению его концентрации в ПМЧ, ухудшается защитное действие «собственного» эмульгатора вследствие увеличения заряда поверхности частиц из-за вхождения в них все новых заряженных олигомерных радикалов. В результате происходит флокуляция частиц до тех пор, пока не окажется достаточно эффективным действие другого механизма стабилизации – за счет заряда поверхности, как это имеет место в случае гомогенной нуклеации. Переход от стабилизации поверхностно-активными олигомерами к стабилизации за счет электростатических сил, происходящий на третьей стадии полимеризации, сопровождается уменьшением числа ПМЧ. В результате N проходит через максимум с ростом концентрации ПСА.

В случае дисперсий на основе МА на зависимости N от [ПСА] обнаружено появление еще одного максимума при высоких концентрациях инициатора (см. рис. 4, кривая 1). В этих условиях скорость формирования «собственного» эмульгатора в результате рекомбинации олигомерных радикалов в воде может оказаться настолько высокой, что флокуляция на второй стадии полимеризации начинает играть менее важную роль, что приводит к увеличению числа частиц. Однако флокуляция на третьей стадии реакции усиливается с увеличением концентрации ПСА, так как при этом в частицу чаще входят олигомерные радикалы и быстрее растет заряд поверхности, ухудшающий условия работы эмульгатора. Поэтому возрастание флокуляции с ростом содержания инициатора вновь приводит к снижению N .

Поверхностная активность «собственного» эмульгатора зависит от строения и состава оли-



гомеров, а следовательно, и от свойств сомономеров. В случае БА второй максимум обнаружен не был, но, возможно, он, как и первый максимум, возникает при более высоких, чем у метилакрилатных латексов, скоростях инициирования, которые оказались за пределами исследованного диапазона. Можно предположить, что переход к мицеллярному механизму нуклеации так же, как и прекращение флокуляции на второй стадии реакции, при сополимеризации БА происходит при более высоких скоростях инициирования, чем в случае МА. То есть поверхностно-активные олигомеры в результате рекомбинации радикалов в водной фазе образуются медленнее. Эти олигомеры должны иметь разный состав при сополимеризации МА или БА вследствие их разной реакционной способности и растворимости в воде (5 и 0,2 % соответственно [1]).

Учитывая, что коэффициент распределения МАК между водной и органической фазами меньше единицы, можно считать, что в исследованном диапазоне концентраций МАК в мономерной системе (14%) содержание МА в воде больше, чем МАК. Однако МАК более активно участвует в реакции сополимеризации [12]. Поэтому образующиеся при сополимеризации МА с МАК олигомерные радикалы, по-видимому, состоят из звеньев обоих мономеров. Напротив, концентрация БА в воде меньше, чем МАК, а активность МАК в сополимеризации с БА также велика ($r_{\text{МАК}} = 1,3$, $r_{\text{БА}} = 0,3$ [13]). В этом случае олигомерные радикалы состоят в основном из МАК. Известно, что при сополимеризации мономеров разной полярности наблюдается склонность к перекрестному обрыву благодаря эффектам переноса электрона [14]. Константа скорости перекрестного обрыва больше, чем при гомополимеризации соответствующих мономеров. В связи с этим обрыв в водной фазе с образованием поверхностно-активных олигомеров при сополимеризации МА более вероятен, что и объясняет более низкие, чем в случае БА, концентрации ПСА, при которых достигается максимальное число частиц в дисперсии.

При сополимеризации в тройной системе на основе МА в водной фазе растворены (частично) все мономеры: МА, МАК и АН. Сополимеризация АН с МА характеризуется константами: $r_{\text{АН}} = 1,5$, $r_{\text{МА}} = 0,84$ [15]. Включение АН в олигомерные радикалы приводит к ускорению их бимолекулярного взаимодействия, так как константа скорости обрыва цепи k_o у АН почти на два порядка больше, чем у МА [14]. Это

способствует усилению роли мицеллярного механизма формирования частиц.

В случае тройных систем на основе БА в водной фазе должна происходить в основном сополимеризация МАК и АН. Причем АН менее активно участвует в реакции, о чем свидетельствует более медленное его расходование в реакции сополимеризации (по хроматографическим данным) и в результате олигомерные радикалы состоят, главным образом, из звеньев МАК. Константа обрыва при полимеризации этого мономера в воде [16] близка к k_o акриловых эфиров.

Флокуляция частиц на разных стадиях полимеризационного процесса и её зависимость от концентрации инициатора влияют не только на число частиц в конечной дисперсии, но, наряду с гель-эффектом, и на величину скорости реакции при разных конверсиях, а следовательно, и на форму кинетических кривых. По-видимому, именно с флокуляцией на второй стадии, усиливающейся в некотором диапазоне концентраций ПСА, связано наблюдаемое в этих условиях прекращение нарастания скорости с глубиной полимеризации (или даже её некоторое снижение) при относительно малых глубинах превращения (см. рис. 1, кривая 4).

В отличие от традиционной эмульсионной полимеризации со специально введенным эмульгатором, который тратится на формирование и стабилизацию образующихся латексных частиц, при безэмульгаторной полимеризации по ходу реакции образуется «собственный» эмульгатор, который участвует в зарождении новых частиц. Постепенное появление все новых поверхностно-активных олигомеров увеличивает продолжительность стадии нуклеации. Таким образом, с ростом скорости инициирования момент достижения максимальной скорости полимеризации сдвигается в сторону более высоких глубин превращения (см. рис. 3). Кроме того, это увеличивает степень неоднородности частиц по их размерам, способствует усилению флокуляции, образованию коагулюма и осадка при хранении дисперсии. С другой стороны, увеличение концентрации ПСА способствует лучшей стабилизации частиц и осветленный слой уменьшается.

Формирование латексных частиц при безэмульгаторной полимеризации происходит по различным механизмам, относительный вклад которых зависит от условий проведения реакции. Оказалось, что изменение некоторых из них



может влиять на характер воздействия других факторов. Так, увеличение концентрации МАК при относительно малых скоростях иницирования ($[ПСА] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л, 70°C) приводит к снижению скорости безэмульгаторной полимеризации метил-, этил- и бутилакрилата и числа латексных частиц, увеличению конверсии,

соответствующей достижению максимальной скорости. Увеличиваются также размеры частиц и количество образующегося коагулюма (см. рис. 5). Напротив, при высоких скоростях иницирования ($85\text{--}90^\circ\text{C}$) МАК способствует улучшению стабильности дисперсии, увеличению числа частиц и скорости реакции (см. рис. 6).

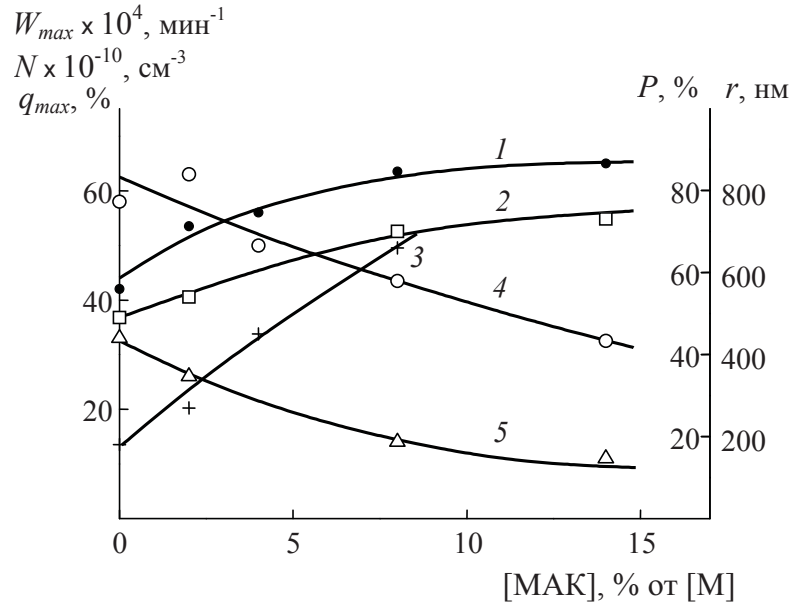


Рис. 5. Зависимость максимальной скорости безэмульгаторной эмульсионной сополимеризации МА с МАК (4), глубины полимеризации, при которой она достигается (1), числа частиц в полимерной дисперсии (5) и их среднего радиуса (2), а также количества образующегося коагулюма (3) от концентрации МАК. $[ПСА] = 5 \times 10^{-3}$ моль/л; 70°C

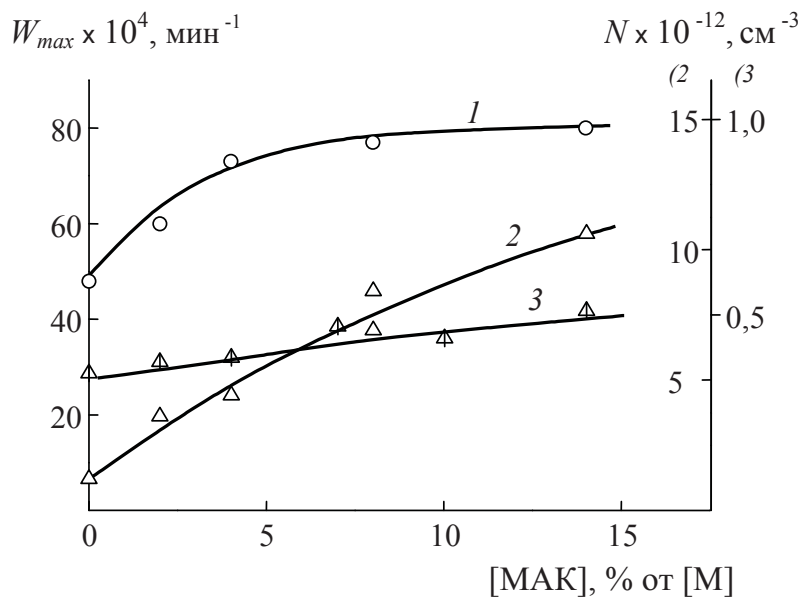


Рис. 6. Влияние концентрации МАК на максимальную скорость реакции (1) и число частиц в дисперсии (2, 3), образующейся при безэмульгаторной эмульсионной сополимеризации БА (1, 2) и МА (3). $[ПСА] \times 10^3 = 5$ (3) и 15 моль/л (1, 2); $T = 85$ (1, 2) и 90°C (3)



В присутствии МАК увеличивается вероятность рекомбинации олигомерных радикалов в водной фазе вследствие затруднения их вхождения в ПМЧ из-за плохой растворимости в мономерах. При наличии специально введенного эмульгатора это приводило к уменьшению числа ПМЧ и скорости полимеризации, а также к усилению гель-эффекта в образующихся более крупных частицах [6]. Те же явления наблюдаются и при безэмульгаторной полимеризации с относительно малыми скоростями инициирования (низкие температуры), когда преобладает гомогенный механизм нуклеации. Однако при более высоких температурах (большие скорости инициирования) ПМЧ формируются преимущественно по мицеллярному механизму в результате образования «собственного» эмульгатора. Усиление бимолекулярного обрыва в воде под влиянием МАК способствует возникновению водорастворимых поверхностно-активных олигомеров, играющих роль эмульгатора, улучшению стабилизации частиц, увеличению их числа и скорости полимеризации. Таким образом, некоторые процессы, протекающие в реакционной

системе, могут приводить к различным эффектам при традиционной и безэмульгаторной эмульсионной полимеризации.

Аналогичные различия во влиянии на безэмульгаторную эмульсионную полимеризацию при разных скоростях инициирования обнаружены и в случае АН, который замедляет полимеризацию МА и уменьшает N при 70 °С (преобладание гомогенного механизма нуклеации), но увеличивает при 90 °С, то есть в условиях, в которых лучше проявляется мицеллярный механизм нуклеации с участием поверхностно-активных олигомеров. Кроме того, оказалось, что характер влияния одного из сомономеров на процесс нуклеации может зависеть от наличия другого сомомера. Так, увеличение концентрации АН в тройной мономерной системе с высоким содержанием МАК (14%), когда более вероятен мицеллярный механизм нуклеации, приводит к росту числа частиц и при относительно низких температурах (70 °С), хотя в отсутствие МАК или при его малых концентрациях наблюдается уменьшение N (см. рис. 7).

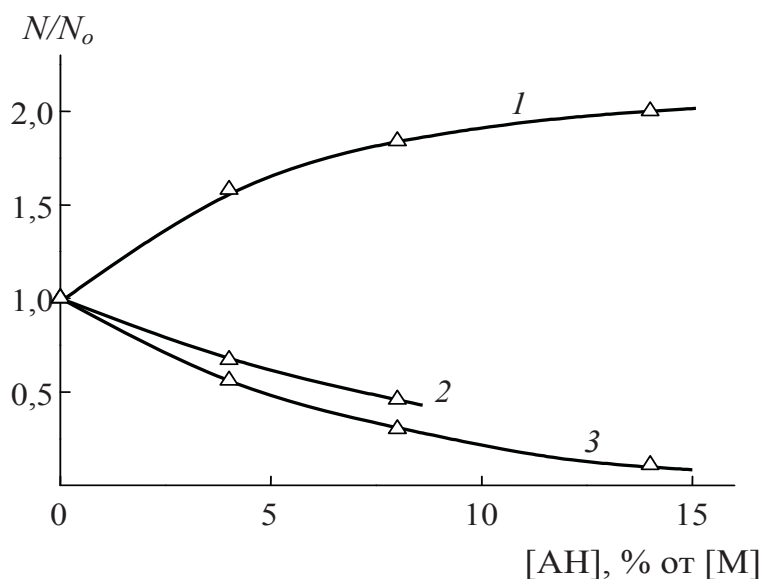


Рис. 7. Влияние АН на число частиц в полимерных дисперсиях, образующихся при безэмульгаторной эмульсионной сополимеризации МА с АН (3), с МАК (4%) и АН (2) и с МАК (14%) и АН (1).
[ПСА] = 4×10^{-3} моль/л; 70 °С

Увеличение содержания АН в системах на основе БА приводит к росту числа частиц в конечной полимерной дисперсии, но скорость полимеризации при этом снижается. Увеличение N в безэмульгаторных условиях связано с улучшением стабилизации частиц при сополимери-

зации с гидрофильным мономером, имеющим полярные CN-группы. Однако, как и в присутствии специального эмульгатора [6], АН ослабляет гель-эффект, уменьшая тем самым скорость реакции в частице. Кроме того, он уменьшает флокуляцию на третьей стадии полимеризации,



вследствие чего число частиц к концу реакции снижается в меньшей степени, чем в отсутствие АН. Это и приводит к наблюдаемым различиям во влиянии сомономера на число частиц и скорость эмульсионной полимеризации.

Таким образом, в данном исследовании показана возможность синтеза полимерных дисперсий в отсутствие эмульгатора, но только в специально подобранных условиях по температуре, концентрации инициатора, наличию и природе сомономеров. Обсуждается влияние этих факторов на скорость безэмульгаторной эмульсионной полимеризации и стабильность образующихся латексов.

Список литературы

1. Елисеева В. И. Полимерные дисперсии. М. : Химия, 1980. 296 с.
2. Асламазова Т. Р., Богданова С. В., Мовчан Т. Г. Основы создания экологически безопасной технологии синтеза латексов без использования эмульгаторов // Рос. хим. журн. 1993. Т. 37, № 4. С. 112–114.
3. Елисеева В. И., Асламазова Т. Р. Эмульсионная полимеризация в отсутствие эмульгатора и латексы на её основе // Успехи химии. 1991. Т. 60, № 2. С. 398–429.
4. Kozhevnikov N. V., Goldfein M. D., Trubnikov A. V., Kozhevnikova N. I. Emulsion Polymerization of (Meth) Acrylates : Characteristics of Kinetics and Mechanism // J. Balkan Tribological Association (JBTA). 2007. Vol. 13, № 3. P. 379–386.
5. Кожевников Н. В., Кожевникова Н. И., Гольдфейн М. Д. Некоторые особенности кинетики и механизма эмульсионной полимеризации метилакрилата // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2010. Т. 53, вып. 2. С. 64–68.
6. Кожевников Н. В., Гольдфейн М. Д., Кожевникова Н. И. Кинетика и механизм эмульсионной сополимеризации метилакрилата с некоторыми гидрофильными мономерами // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2012. Т. 12, вып. 2. С. 3–8.
7. Smith W. V., Ewart R. H. Kinetics of emulsion polymerization // J. Chem. Phys. 1948. Vol. 16, № 6. P. 592–599.
8. Hansen F. K., Ugelstad J. Particle nucleation in emulsion polymerization. A theory for homogeneous nucleation // J. Polymer Sci. : Polymer Chem. Ed. 1978. Vol. 16, № 8. P. 1953–1979.
9. Fitch R. M. The homogeneous nucleation of polymer colloids // Brit. Polymer J. 1973. Vol. 5. P. 467–483.
10. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радиальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М. : Наука, 1974. 244 с.
11. Кожевников Н. В., Кожевникова Н. И., Гольдфейн М. Д. Спектры мутности полимерно-мономерных частиц, образующихся при эмульсионной полимеризации акрилатов // ЖПС. 2005. Т. 72, № 3. С. 313–316.
12. Назарова И. В., Елисеева В. И. Определение константы сополимеризации метилакрилата с метакриловой кислотой в водной фазе и в органическом растворителе // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1967. Т. 12, № 4. С. 587–588.
13. Куликов С. А., Яблокова Н. В., Николаева Т. В. и др. Эмульсионная сополимеризация бутилакрилата с метакриловой кислотой // Высокомолекулярные соединения А. 1989. Т. 31, № 11. С. 2322–2326.
14. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М. : Наука, 1966. 300 с.
15. Энциклопедия полимеров. Т. 1. М. : Сов. энцикл., 1972.
16. Кабанов В. А., Зубов В. П., Семчиков Ю. Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М. : Химия, 1987. 256 с.