

КИНЕТИКА ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 2-ЭТИЛГЕКСИЛАКРИЛАТА И ЕГО СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С МЕТИЛАКРИЛАТОМ И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Д.А. Родионов

ООО «Акролак НН»

С.А. Рябов, Ю.Д. Семчиков

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Рассмотрены особенности и механизм эмульсионной радикальной полимеризации в водной фазе. Обсуждено влияние параметров реакционной среды (эмульгаторов, мономеров) на кинетику полимеризации.

Полимеризацию проводили в эмульсионном dilatометре специальной конструкции при перемешивании реакционной смеси.

Изучена кинетика гомо- и сополимеризации 2-этилгексилакрилата с метилакрилатом и метакриловой кислотой. Гомополимеризация 2-этилгексилакрилата идет преимущественно по мицеллярному механизму. Показано, что присутствие водорастворимых мономеров приводит как к протеканию полимеризации в мицеллах, так и зарождению частиц в водной фазе с последующей агрегацией и стабилизацией молекулами эмульгатора.

ВВЕДЕНИЕ

Эмульсионная полимеризация (ЭМП) привлекает серьезное внимание ученых и производственников в связи с тем, что возможности этого интересного, удобного и экономически выгодного метода получения и применения полимеров и латексов с разнообразными свойствами далеко не исчерпаны. Полимер в форме латекса (коллоидной дисперсии) приобретает новое, не присущее полимеру в блоке или растворе качество, обусловленное наличием сильно развитой поверхности раздела его с водной фазой.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Эмульсионная полимеризация — способ полимеризации мономеров, диспергированных в жидкой фазе, приводящая к образованию водных систем с диаметром частиц 50–300 нм. Наибольшее распространение получили водные латексы.

Кинетика и механизм гомо- и сополимеризации определяется свойствами мономеров, а также химическими реакциями и физическими явлениями, сопровождающими процесс образования латексов.

В настоящее время существуют теории мицеллярного образования латексных частиц, гомогенной агрегации, микроэмульгирования, предполагающие несколько механизмов этого процесса [1–6].

До сих пор для полимеризации в эмульсии частично и хорошо растворимых в воде мономеров строгой теории нет. Важной проблемой является также выясне-

ние влияния водной фазы и протекающих в ней реакций на механизм формирования полимерно-мономерных частиц (ПМЧ).

Представляло интерес исследовать кинетику и механизм эмульсионной полимеризации 2-этилгексилакрилата (2-ЭГА) и его сополимеризацию с водорастворимыми мономерами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистку 2-ЭГА от параметоксифенола осуществляли вакуумной перегонкой ($P_{\text{ост}} = 20$ мм рт. ст., $T = 100^\circ\text{C}$). При этом содержание ингибитора снижалось с 0,0006 до 0,0001%. Очистку метилакрилата (МА) от параметоксифенола осуществляли путем 4-х последовательных промывок водным раствором едкой щелочи (10%) при комнатной температуре и энергичном перемешивании. Затем для удаления щелочи промывали мономер дистиллированной водой до $\text{pH} = 6-7$. Содержание ингибитора снижалось с 0,0009 до 0,00005%. Метакриловую кислоту (МАК) использовали без специальной очистки. В качестве диспергирующей среды применяли бидистиллят воды. Эмульгаторами служили аммонийная соль этоксилированного нонилфенола N-08 (степень оксиэтилирования 6 моль) и этоксилированный нонилфенол АФ 9-12 (степень оксиэтилирования 12 моль), инициатором – персульфат аммония (ПСА) марки ч. (Германия).

Полимеризацию проводили в эмульсионном dilatометре специальной конструкции при перемешивании реакционной смеси.

Навеску эмульгатора 3 г растворяли в цилиндре с притертой пробкой. Затем к данному раствору добавляли 100 г мономерной смеси. Смесь взбалтывали в ручную в течение 5 минут. Полученную предэмульсию мономеров (ПЭМ) заливали в подготовленный к работе dilatометр сверху, через холодильник. Dilatометр заполняли ПЭМ до 1/3 высоты измерительной трубки и пускали механическую мешалку со скоростью 120–150 оборотов в минуту. Мешалка должна работать непрерывно и равномерно до конца полимеризации. До заполнения dilatометра ПЭМ температуру бани устанавливали на $80 \pm 1^\circ\text{C}$. С повышением температуры объем эмульсии мономера увеличивается и уровень ее в измерительной трубке повышается. Желательно, чтобы при достижении нужной температуры уровень эмульсии в измерительной трубке находился на нулевом делении. Когда температура эмульсии приблизится к установленной, нужно внимательно следить за уровнем эмульсии в измерительной трубке. Как только начнется понижение уровня эмульсии, фиксировали время и начальное положение уровня дисперсии. В дальнейшем периодически отмечали время и положение уровня дисперсии. Интервалы времени брали в зависимости от скорости полимеризации.

Через определенное время положение уровня латекса не меняется, что свидетельствует об окончании полимеризации.

Для построения кинетической кривой по сухому остатку дисперсии рассчитывают концентрацию чистого полимера (без эмульгатора) в дисперсии, а по составу исходной реакционной смеси рассчитывали концентрацию полимера в дисперсии, соответствующую полному превращению мономера в полимер. Имея в виду, что снижение уровня реакционной смеси в измерительной трубке dilatометра прямо пропорционально количеству образовавшегося полимера, можно определить цену деления измерительной трубки в процентах превращения мономера в полимер. Переведя сантиметры в проценты превращения, строили кривую «%

превращения — время (мин)». В данном случае учитывается лишь % превращения мономера в полимер, содержащийся в дисперсии, коагулюм не учитывается.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из рис. 1 видно, что увеличение концентрации эмульгатора на начальных стадиях процесса способствует сокращению индукционного периода процесса полимеризации. На стационарных участках кривых наблюдается увеличение скорости полимеризации с увеличением концентрации эмульгатора. Повышение может быть связано с расширением зоны реакции полимеризации с ростом числа ПМЧ из мицелл.

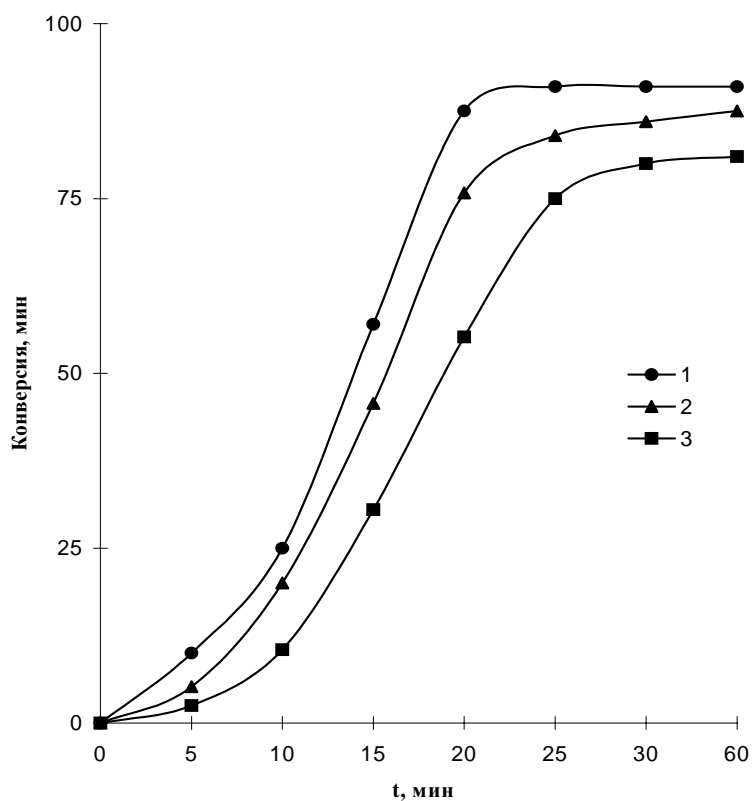


Рис. 1. Влияние природы эмульгатора на кинетику сополимеризации.
 $T = 80^{\circ}\text{C}$, $[\text{ПСА}] = 0,001$ моль/л., [мономеры]: $[\text{H}_2\text{O}] = 1:1$, $T_g = -37^{\circ}\text{C}$,
 $[\text{N-08}/\text{АФ 9-12}] = 21/79\%$ мол.
1 – 0,027 моль/л; 2 – 0,024 моль/л; 3 – 0,018 моль/л

На рис. 2 представлены кинетические кривые сополимеризации 2-ЭГА с МА и МАК кривые гомополимеризации МА, МАК и 2-ЭГА.

Эмульсионная полимеризация 2-ЭГА по мицеллярному механизму подтверждается S-образным характером кривых: значительный индукционный период и резкий переход к участку максимальной скорости полимеризации. Полимеризация водорастворимого мономера МАК в водной среде подтверждается иным характером кривой полимеризации: плавное изменение концентрации МАК во времени без заметного увеличения скорости полимеризации.

При сополимеризации 2-ЭГА с МА и МАК (кривая 5) увеличивается индукционный период, наблюдаемый для гомополимеризации гидрофобного 2-ЭГА (кривая 1), более заметен резкий переход к участку со стационарной скоростью.

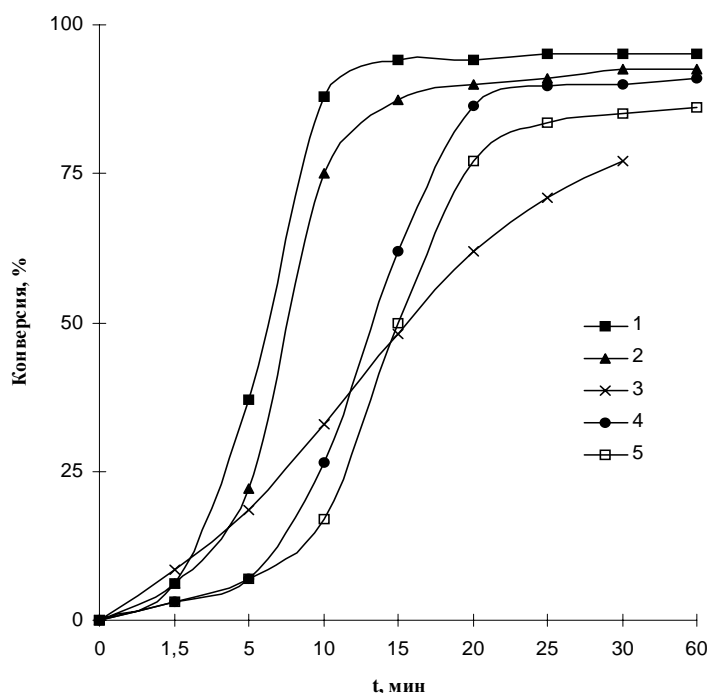


Рис. 2. Зависимость конверсии мономеров при сополимеризации во времени от их природы. $T = 80^{\circ}\text{C}$, $[\text{ПСА}] = 0,001$ моль/л., $[\text{мономеры}]$: $[\text{H}_2\text{O}] = 1:1$, $[\text{N-08/ АФ 9-12}] = 0,027$ моль/л.
 1 – 2-ЭГА; 2 – МА; 3 – МАК; 4 – 2-ЭГА/МАК (0,97/0,03 % мол.);
 5 – 2-ЭГА/МА/МАК (80/18,3/1,7 % мол.)

Из рис. 2 видно, что при совместной полимеризации 2-ЭГА с МА МАК наряду с мицеллярным механизмом полимеризации, присущим гомополимеризации 2-ЭГА, имеет место гомогенная агрегация первичных частиц, при которой происходит зарождение и рост частиц в водной фазе. Присутствие гомогенной агрегации обнаруживается по более высоким скоростям сополимеризации 2-ЭГА в сравнении с МА (кривые 1 и 2) что связано с различной их растворимостью в воде 2-ЭГА = 0,01% мас МА = 5,6% мас.

Таким образом, кинетика эмульсионной полимеризации 2-ЭГА и его сополимеризацию с водорастворимыми мономерами имеет ряд характеристических особенностей, которые необходимо учитывать на практике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Smith W., Ewart R.-J. // Chem. Phys. 194. V. 16. P. 592–599.
2. Harkins W. // J. Am. Chem. 1947. V. 69. P. 1428–1432.
3. Harkins W. // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. P. 217–222.
4. Юрженко А.И. Физико-химическое исследование в области полимеризации углеводов в эмульсиях // ЖОХ. Т. 16. № 18. С. 1171–1187.
5. Юрженко А.И., Цветков Н.С. К вопросу о влиянии концентрации инициатора на скорость полимеризации в эмульсии // ДАН СССР. 1952. Т. 85. № 5. С. 1099–1102.
6. Медведев С.С. Эмульсионная полимеризация // Кинетика и механизм образования и превращения макромолекулы. М.: Наука, 1968. С. 5–24.