

УДК 541.182

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. ЕЛИСЕЕВА, С. А. ПЕТРОВА

# ВЛИЯНИЕ ГИДРОФИЛЬНОСТИ МЕЖФАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ НА СООТНОШЕНИЕ СКОРОСТЕЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И АДсорбЦИИ ЭМУЛЬГАТОРА В ЭМУЛЬСИОННЫХ СИСТЕМАХ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 18 VI 1971)

В работах, посвященных исследованию эмульсионной полимеризации, предполагается, что адсорбция эмульгатора поверхностью образующихся полимерных (полимерно-мономерных) частиц практически заканчивается на первых стадиях процесса и не встречает затруднений вплоть до образования насыщенных адсорбционных слоев. Однако на основе этого представления нельзя объяснить часто встречающиеся затруднения в достижении коллоидной стабильности латексных систем, в особенности при полимеризации полярных мономеров. В ранее опубликованных работах

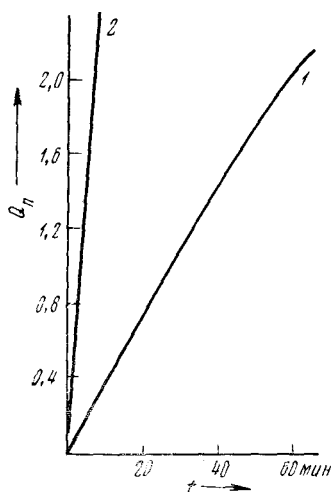


Рис. 1. Кинетические кривые эмульсионной полимеризации метилакрилата (1) и его сополимеризации с 3% метилолметакриламида (2); инициатор — перекись бензоила (0,1%)

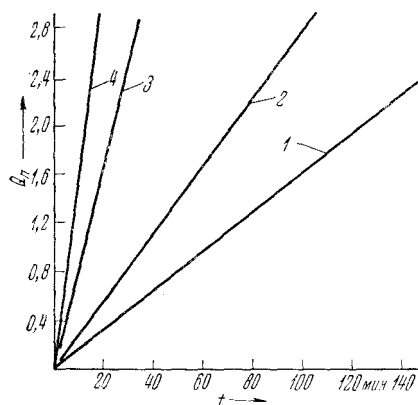


Рис. 2. Кинетические кривые эмульсионной полимеризации бутилакрилата (БА) и его сополимеризации с 3% водорастворимых сомономеров; инициатор — перекись бензоила (0,1%): 1 — БА, 2 — БА + МАК, 3 — БА + ММАА, 4 — БА + МАА

(<sup>1</sup>, <sup>2</sup>) мы высказали предположение, что для образования стабильных латексов имеет большое значение соотношение скоростей полимеризации и адсорбции эмульгатора, которое зависит от полярности мономеров или мономерных систем.

Здесь приведены данные, подтверждающие это предположение. Эти данные получены при одновременном исследовании кинетики полимеризации и кинетики адсорбции эмульгатора для мономеров, различающихся своей растворимостью в воде, и их сополимеризации с водорастворимыми функционально замещенными сомономерами. Полученные латексы на этой

основе имеет наибольший практический интерес, однако связано с затруднениями в достижении необходимой стабильности дисперсий, особенно в тех случаях, когда распределение водорастворимого сомономера по фазам сдвинуто в водную фазу. В этом случае процесс сополимеризации осуществляется в поверхностном слое частиц, что приводит к гидрофилизации этого слоя. Гидрофилизация поверхности частиц, связанная со снижением межфазной энергии, должна, с одной стороны, привести к уменьшению скорости адсорбции ею эмульгатора, а с другой — к возрастанию общей скорости полимеризации, благодаря увеличению концентрации мономера в частицах <sup>(3)</sup>. Перераспределение адсорбированного эмульгатора на поверхности частиц полимера с функциональными группами затрудняется из-за взаимодействия этих групп с полярными молекулами эмульгатора. Указанные эффекты, связанные с влиянием функциональных групп на полимеризационный и коллоидный процессы в реакционных системах, приводят к снижению их стабильности.

Была изучена полимеризация акриловых мономеров (метилакрилата и бутилакрилата), различающихся своей растворимостью в воде (соответственно 5,2 и 0,16%), и сополимеризация их с небольшим количеством водорастворимых функциональных сомономеров. В качестве таких сомономеров были выбраны соединения, различающиеся своим распределением между мономерной и водной фазами; метакриловая кислота (МАК), преимущественно растворимая в мономерной фазе <sup>(4)</sup>, метилолметакриламид (ММАА) и метакриламид (МАА), преимущественно растворимые в воде <sup>(5)</sup>. Опыты проводились в специальном dilatометре с впаянными платиновыми электродами, что давало возможность одновременно с измерением кинетики полимеризации судить по изменению электропроводности системы о кинетике адсорбции эмульгатора. С целью устранения влияния на электропроводность водорастворимого инициатора (персульфата), а также исключения полимеризации водорастворимого сомономера в водной фазе, опыты проводились в присутствии перекиси бензоила (0,1%) — инициатора, растворимого в мономере и практически нерастворимого в воде. В качестве эмульгатора во всех случаях использовался алкилсульфонат натрия (1,5% к мономерам); соотношение мономерной и водной фаз (1 : 9) было выбрано с тем расчетом, чтобы не превысить к.к.м. данного эмульгатора в водной фазе; это давало возможность судить по изменению электропроводности системы о количестве адсорбированного эмульгатора (путем сопоставления с калибровочной кривой).

Кинетические кривые полимеризации метилакрилата и его сополимеризации с 3% метилолметакриламида приведены на рис. 1 ( $Q_n$  — количество образовавшегося полимера в граммах на 100 г водной фазы). Аналогичные кривые для полимеризации бутилакрилата и его сополиме-

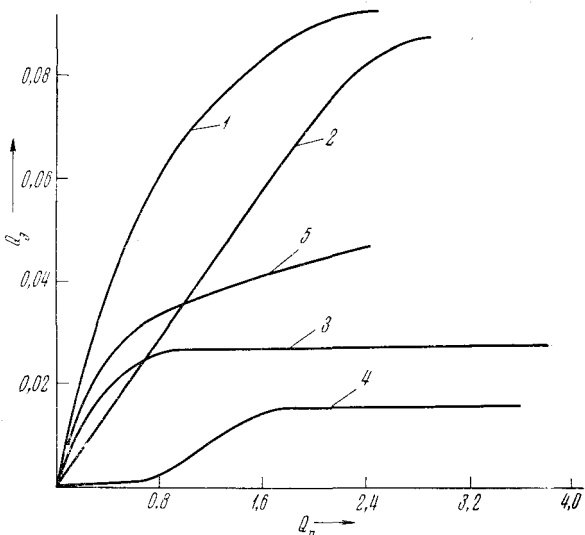


Рис. 3. Кинетические кривые адсорбции ионогенного эмульгатора в процессе полимеризации метилакрилата и бутилакрилата и их сополимеризации с водорастворимыми сомономерами: 1 — БА, 2 — МА, 3 — БА + ММАА, 4 — МА + ММАА, 5 — БА + МАА

ризации с 3% метакриловой кислоты, метакриламида и метилолметакриламида представлены на рис. 2. Как видно из рис. 1 и 2, введение полярного сомономеров во всех случаях приводит к резкому, иногда на порядок, возрастанию общей скорости эмульсионной полимеризации. Это возрастание для амида и метилоламида метакриловой кислоты значительно больше, чем для метакриловой кислоты. Подобного изменения скорости при гомогенной сополимеризации тех же мономеров не происходит. Наблюдаемый эффект, очевидно, следует приписать протеканию полимеризации в гетерофазной системе и влиянию на этот процесс характера межфазной поверхности.

Измерение электропроводности полимеризующихся систем позволило показать различие в кинетике и величине адсорбции поногенного эмульгатора в зависимости от полярности полимерно-мономерной фазы. На рис. 3 представлены кинетические кривые адсорбции эмульгатора\* на 1 г образовавшегося полимера для различных полимеризующихся систем. Приведенные кривые показывают, что скорость адсорбции эмульгатора при полимеризации бутилакрилата выше, чем при полимеризации более полярного метилакрилата (рис. 3, 1 и 2). При сополимеризации бутилакрилата и метилакрилата с метакриламидом и метилолметакриламидом скорость адсорбции эмульгатора значительно снижается (кривые 3, 4 и 5). Это уменьшение можно объяснить внедрением полярных групп функциональных сомономеров в состав макроцепей, образующихся на поверхности раздела. При этом скорость роста макромолекул превышает скорость адсорбции на них эмульгатора, что может привести к флокуляции полимерных частиц и уменьшению коллоидной стабильности системы.

Наличие предела адсорбции (кривые 3 и 4), по-видимому, связано с частичной гидрофилизацией поверхности частиц полярными группами и ограничением величины поверхности, участвующей в адсорбции эмульгатора.

Институт физической химии  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
31 V 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Т. В. Бакаева, В. И. Елисеева, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., 8, 1073 (1966). <sup>2</sup> В. И. Елисеева, Т. В. Бакаева, Высокомолек. соед., 11A, 2186 (1969). <sup>3</sup> M. Morton, S. Kaizerman, M. W. Altier, J. Coll. Sci., 9, 300 (1954). <sup>4</sup> H. Wesslau, Makromolek. Chem., 69, 220 (1963). <sup>5</sup> В. И. Елисеева, С. А. Петрова, Высокомолек. соед., 12, 1621 (1970).

\*  $Q_0$  — количество адсорбированного эмульгатора Е-30 (в вес.% к водной фазе).  $Q_n$  — то же, что на рис. 1 и 2.