

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 542.952.623

ЭМУЛЬСИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
ВИНИЛАЦЕТАТА С ВИНИЛПРОПИОНАТОМ

З. К. ГУБИЕВА и А. Е. АКОПЯН

Исследована окислительно-восстановительная система эмульсионной сополимеризации винилацетата с винилпропионатом. Показано, что стойкие сополимерные водные дисперсии можно получить при применении смеси эмульгаторов-поливинилового спирта (4 вес. части) и натриевых солей сульфожирных спиртов (0,1 вес. часть).

Изучено влияние соотношения мономеров в исходной смеси. Показано, что при соотношении винилацетат:винилпропионат = 60:40 получаются сополимерные дисперсии, дающие высококачественные покрытия без предварительной пластификации.

Производство и области применения водных дисперсий поливинилацетата неуклонно растут, что обусловлено рядом их ценных свойств (отсутствие растворителя и неприятного запаха, большая скорость высыхания покрытий и их гигиеничность, хорошая совместимость с пигментами и др).

Однако, эти дисперсии не лишены и некоторых недостатков, одним из которых является хрупкость пленок, полученных на их основе. С целью повышения эластичности и гибкости пленки в исходную дисперсию вносят значительные количества пластификатора (10—30% дибutilфталата от количества полимера).

Наличие таких количеств пластификатора в пленке приводит к значительному снижению ее физико-механических показателей (прочности) и ускорению процесса ее старения вследствие миграции пластификатора со временем (пленка теряет гибкость), а также сообщает пленке свой специфический запах.

Указанные недостатки покрытий на основе поливинилацетатных водных дисперсий частично или полностью можно устранить путем получения сополимерных водных дисперсий, т. е. путем внутренней пластификации полимера.

Изучению сополимеризации винилацетата с рядом технических мономеров: этиленом, винилхлоридом, акрилонитрилом и др., посвящены многочисленные исследования, которые, однако, преследовали иные цели и проводились поэтому в другом направлении. По вопросу же сополимеризации винилацетата с его высшими гомологами как, например, с винилпропионатом, винилбутиратом и др., имеется лишь весьма ограниченное число данных, в основном патентных (1), которые совершенно не освещают закономерности эмульсионной сополимеризации указанных пар мономеров, свойства покрытий, полученных на основе водных сополимерных дисперсий и области их применения.

Настоящая работа посвящена изучению совместной полимеризации винилацетата и винилпропионата в водной эмульсии.

Решение поставленной задачи частично осложняется тем, что прежде всего оказывается необходимым выбрать подходящие системы

эмульсионной полимеризации, обеспечивающие получение стойких сополимерных водных дисперсий, дающих покрытия с заданными физико-механическими показателями. В наших прежних исследованиях, посвященных изучению эмульсионной полимеризации винилацетата, было показано, что винилацетат в присутствии водорастворимых инициаторов образует достаточно тонкую поливинилацетатную дисперсию с размерами частиц в 0,2—2,0 мк. Однако, полученные дисперсии становятся стойкими лишь при наличии в системе определенных количеств защитных коллоидов.

На скорость полимеризации винилацетата в эмульсии и размер полимерных частиц в дисперсии значительное влияние оказывают также характер и концентрация применяемых эмульгаторов. Аналогичные закономерности наблюдаются и при эмульсионной сополимеризации винилацетата с винилпропионатом.

Экспериментальная часть

С целью установления оптимальных условий ведения процесса эмульсионной сополимеризации винилацетата с винилпропионатом было проведено несколько серий опытов, посвященных изучению влияния концентрации эмульгаторов, мономеров и инициатора на скорость сополимеризации, размеры полимерных частиц в дисперсии и физико-механические показатели полученных на их основе пленок.

В этих исследованиях в качестве эмульгаторов были испытаны натрийкарбоксиметилцеллюлоза, ОП-7, ПВС и натриевые соли сульфожирных спиртов („Новость“). Однако, достаточно стойкие водные дисперсии сополимеров удалось получить только при применении в качестве эмульгатора смеси ПВС и натриевых солей сульфожирных спиртов. Используемые в опытах исходные продукты имели следующие характеристики:

Поливиниловый спирт—степень полимеризации 807, содержание ацетатных групп 1%; натриевые соли сульфожирных спиртов 42%; винилацетат—содержание мономера 99,83%, содержание альдегидов 0,104%, винилпропионат—содержание мономера 98,84%, содержание альдегидов 0,18%.

Методика проведения опытов: в трехгорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и термометром, загружалась водная фаза, содержащая ПВС, „Новость“, сернокислое железо и уксусную кислоту и нагревалась до температуры 60°. Затем к водной фазе добавлялась по каплям первая порция смеси мономеров и перекиси водорода (30%). Остальная часть мономеров и инициатора подавалась в два приема после побеления реакционной смеси. Как правило винилацетат и винилпропионат брались в соотношении 60:40 и процесс проводился при температуре $60 \pm 1^\circ$, за исключением опытов, в которых изучалось влияние соотношения мономеров или температуры. Эффективность разработанной нами новой системы

эмульсионной сополимеризации винилацетата и винилпропионата определялась в основном стойкостью полученной водной сополимерной дисперсии и качественными показателями пленок.

Эмульсионная сополимеризация мономеров. Первые две серии опытов посвящались изучению влияния концентрации эмульгаторов—натриевых солей сульфожирных спиртов и поливинилового спирта, количества которых в системе изменялись в пределах от 0,05 до 0,15 и от 2,5 до 5,0 весовых частей, соответственно. Полученные в этих опытах результаты приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Влияние содержания „Новости“ на процесс сополимеризации

| „Новость“, весовые части | Продолжит. процесса, часы | Свободные мономеры в диспер- сии, % | Сухой остаток, % | Конверсия мономеров, % | Сред. диам. частиц, мк | Примечание |
|--------------------------------|---------------------------------|--|------------------------|------------------------------|---------------------------------|---|
| 0,050 | 10,0 | 1,60 | 58,6 | 98,48 | 1,5 | 4,0 в. ч. ПВС на 100 в. ч. мономеров. |
| 0,075 | 9,6 | 1,70 | 58,2 | 97,18 | 1,4 | |
| 0,100 | 9,0 | 1,88 | 59,3 | 96,83 | 1,2 | |
| 0,125 | 8,5 | 1,72 | 61,4 | 97,23 | 1,04 | |
| 0,150 | 8,0 | 1,35 | 60,5 | 97,77 | 0,96 | |

Таблица 2

Влияние содержания ПВС на процесс сополимеризации

| ПВС, весовые части | Поверх- ностное натяжение, дин/см | Средний диам. частиц, мк | Конверсия мономеров, % | Сухой остаток, % | Примечание |
|--------------------------|--|--------------------------------|------------------------------|------------------------|--|
| 2,5 | 47,8 | 2,3 | 95,18 | 58,5 | 0,1 в. ч. „Но- вости“ на 100 в. ч. мо- номеров. |
| 3,0 | 55,5 | 2,0 | 96,11 | 59,2 | |
| 3,5 | 64,5 | 1,6 | 99,44 | 60,5 | |
| 4,0 | 70,0 | 1,2 | 97,03 | 61,3 | |
| 4,5 | 70,5 | 1,0 | 97,24 | 62,8 | |
| 5,0 | 70,0 | 0,8 | 98,03 | 63,4 | |

Из приведенных данных видно, что увеличение концентрации эмульгаторов в системе приводит к значительному увеличению скорости сополимеризации мономеров и к уменьшению размеров сополимерных частиц в дисперсии. Так, при содержании „Новости“ 0,5 и 1,5 весовых частей процесс сополимеризации завершается соответственно через 10 и 8 часов, а средний диаметр полимерных частиц дисперсии снижается с 1,5 мк до 0,95 мк, что, очевидно, является результатом увеличения коллоидной растворимости мономеров в воде. Увеличение же концентрации ПВС в системе, кроме того, приводит к увеличению поверхностного натяжения получаемой дисперсии. При содержании ПВС 2,5 и 4,0 весовых частей σ составляет соответственно 47,8 и 70,0 дин/см. Дальнейшее увеличение содержания ПВС в си-

стеме в исследованных пределах не вызывает изменения поверхностного натяжения, но в заметной мере улучшает стабильность дисперсии при хранении. Постоянство поверхностного натяжения дисперсии может быть объяснено тем, что при указанном содержании ПВС поверхность сополимерных частиц полностью насыщается адсорбированными молекулами эмульгатора, что частично находит свое подтверждение в резком снижении стабильности дисперсии при снижении концентрации эмульгатора в приведенной ниже системе.

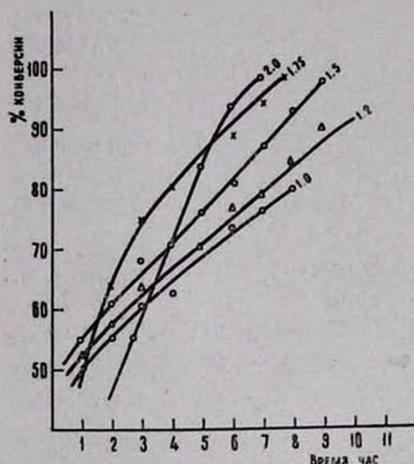


Рис. 1. Кинетика сополимеризации при изменении концентрации инициатора — перекиси водорода.

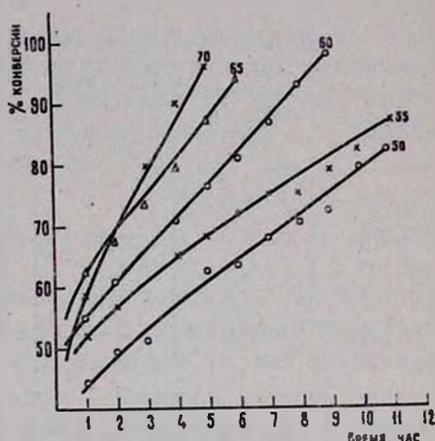


Рис. 2. Кинетика сополимеризации при изменении температуры.

Опыты четвертой серии посвящались изучению влияния концентрации перекиси водорода, которая изменялась в пределах от 1,0 до 2,0 весовых частей мономеров, а ПВС и „Новость“ брались соответственно 4,0 и 0,1 весовых частей. Результаты опытов изображены в виде графика (рис. 1). Они, показывают линейную зависимость между степенью конверсии мономеров и концентрацией инициатора в системе. Однако, при больших концентрациях перекиси водорода процесс сополимеризации протекает слишком бурно, что иногда приводит к снижению стойкости получаемой дисперсии. Наилучшие результаты получаются при содержании инициатора в системе 1,5 весовых части на 100 весовых частей мономеров.

Результаты опытов, проведенных в указанных оптимальных условиях, но при изменении содержания воды в пределах от 55 до 91 весовой части, показали, что при разбавлении дисперсии водой скорость сополимеризации несколько растет, но стойкость получаемой дисперсии значительно снижается; поэтому оптимальным содержанием воды в системе является 65—70 весовых частей.

Результаты пятой серии опытов, проведенных при температурах 50, 55, 60, 65 и 70°, изображенные в виде графика (рис. 2), показывают, что повышение температуры процесса значительно ускоряет

сополимеризацию мономеров, однако, при температуре выше 65°, особенно в период бурной экзотермии, иногда наблюдается нарушение коллоидной системы, что приводит также к ухудшению качества получаемых на их основе пленок. С этой точки зрения оптимальной температурой является 60—63°.

Шестая серия опытов посвящалась изучению влияния соотношения мономеров в исходной смеси на физико-механические показатели получаемых дисперсий и пленок на их основе. В этих опытах сополимеризация винилацетата с винилпропионатом проводилась по следующей выбранной оптимальной рецептуре:

| | | |
|-----------------------------|--------|---------------|
| Смесь мономеров | 100,00 | весов. частей |
| П В С | 4,00 | " " |
| Новость | 0,10 | " " |
| Уксусная кислота | 1,40 | " " |
| Сернокислое закисное железо | 0,01 | |
| Перекись водорода (30%) | 1,50 | |
| В о д а | 65,00 | |
| | 172,01 | |

Полученные в этих опытах результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3
Влияние соотношения мономеров на процесс сополимеризации

| Соотноше- ние ВА:ВП | Содержание в дис- персии, % | | Конверсия мономеров, % | Поверх. натяж. дисперсии, σ дин/см | Морозо- стойкость дисперсии, °С |
|------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------------------|--|--|
| | свободных мономеров | сухого остатка | | | |
| 9:1 | 2,10 | 49,0 | 97,72 | 44,9 | -20 |
| 8:2 | 1,10 | 48,7 | 97,75 | 47,8 | -20 |
| 7:3 | 2,50 | 54,2 | 95,38 | 50,8 | -30 |
| 6:4 | 0,42 | 55,5 | 99,27 | 52,6 | -40 |
| 5:5 | 0,70 | 54,7 | 98,72 | 55,7 | -40 |
| 3:7 | 0,38 | 56,0 | 99,32 | 58,5 | -40 |
| 2:8 | 0,60 | 57,0 | 98,95 | 62,0 | -40 |
| 0,5:9,5 | 0,15 | 57,5 | 99,74 | 61,0 | -40 |

Данные таблицы 3 показывают, что в указанных выше условиях винилацетат и винилпропионат сополимеризуются при всех соотношениях мономеров в исходной смеси и что повышение концентрации винилпропионата значительно увеличивает поверхностное натяжение и морозостойкость получаемых сополимерных водных дисперсий, причем без заметного снижения скорости эмульсионной сополимеризации мономеров.

Качественные показатели сополимерных пленок. Пленки получались путем заливки точно определенного количества сополимерной водной дисперсии на тщательно очищенные поверхности стекла. По

мере образования пленки осторожно снимались с поверхности и сушились в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. После этого из пленок вырезывались образцы для определения их водопоглощения, водопроницаемости, прочности на разрыв и относительного удлинения. В этих опытах испытывались пленки, полученные как из непластифицированных, так и из пластифицированных дибутилфталатом (15% от сухого остатка) сополимерных дисперсий. Полученные результаты приведены в таблице 4 и на графике рисунков 3, 4.

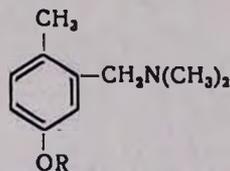
Таблица 4

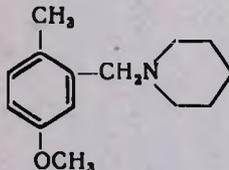
Влияние соотношения мономеров на физико-химические свойства пленок

| Соотношение ВА:ВП в сополимере | Наличие дибутилфталата | Водопогл. за 24 ч., % | Предел прочности на разрыв кгс/см ² | Относит. удлинение, % | Водопроницаемость г/см·час |
|--------------------------------|------------------------|--------------------------|--|-----------------------|----------------------------|
| 9:1 | Непласт. | — | 76,4 | 230 | — |
| | Пласт. | 42,5 | — | 370 | пленка прорв. |
| 8:2 | Непласт. | раскрошилась | 77,7 | 230 | пленка прорв. |
| | Пласт. | 44,5 | 61,5 | 280 | 12,6 · 10 ⁻⁵ |
| 7:3 | Непласт. | 10,0 | 41,5 | 400 | 10,03 · 10 ⁻⁵ |
| | Пласт. | 5,93 | 33,2 | 580 | — |
| 6:4 | Непласт. | 12,54 | 79,5 | 340 | 6,92 · 10 ⁻⁵ |
| | Пласт. | 7,5 | 23,4 | 580 | — |
| 5:5 | Непласт. | 11,8 | 30,9 | 320 | 8,39 · 10 ⁻⁵ |
| | Пласт. | 8,75 | 15,4 | 600 | — |
| 3:7 | Непласт. | 5,4 | 31,4 | 600 | 9,0 · 10 ⁻⁵ |
| | Пласт. | пленки получились липкие | | | |
| 2:8 | Непласт. | 23,3 | 25,0 | 700 | 5,3 · 10 ⁻⁵ |
| | Пласт. | пленки получились липкие | | | |
| 0,5:9,5 | Непласт. | 16,3 | 36,1 | 800 | 6,6 · 10 ⁻⁵ |
| | Пласт. | пленки получились липкие | | | |

Приведенные в таблице 4 и на графике (рис. 4) данные показывают, что увеличение содержания винилпропионата в исходной смеси мономеров приводит к уменьшению предела прочности при растяжении и к повышению относительного удлинения пленки. Следовательно, наличие известного количества винилпропионатных звеньев сополимерной цепи на прочность и относительное удлинение пленки оказывает точно такое же воздействие как и наличие определенного количества пластификатора (дибутилфталата) в полимере (поливинилацетата).

При соотношении винилацетата и винилпропионата в исходной смеси 60:40 получают сополимерные водные дисперсии, которые без предварительной пластификации дают пленки, обладающие достаточно высокими физико-механическими показателями. Пленки полу-



| R | Выход в % | Т. кип. в °С/мм | Молекулярная формула | d ₄ ²⁰ | n _D ²⁰ | MR _D | | Анализ в % | | | | | | Т. пл. солей в °С | | |
|--|-----------|--------------------|-----------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|-----------|------------|----------------|---------|----------------|---------|----------------|-------------------|------------------|-----------------|
| | | | | | | найдено | вычислено | С | | Н | | N | | хлор- гидраты | подмети- латы | подэти- латы |
| | | | | | | | | найдено | вычис- лено | найдено | вычис- лено | найдено | вычис- лено | | | |
| CH ₃ * | 91,5 | 93—94/1 | C ₁₁ H ₁₇ O | 0,9761 | 1,5196 | 54,97 | 54,98 | 73,79 | 73,70 | 9,61 | 9,56 | 7,91 | 7,81 | 149—150 | 176—177 | 137—138 |
| C ₂ H ₅ | 92,3 | 102—103/1 | C ₁₃ H ₁₉ O | 0,9568 | 1,5119 | 58,78 | 59,60 | 74,65 | 74,57 | 10,11 | 9,91 | 7,35 | 7,25 | 160—161 | 178—179 | 114—115 |
| C ₃ H ₇ | 89,3 | 106—107/1 | C ₁₃ H ₂₁ O | 0,9406 | 1,5048 | 64,67 | 64,22 | 75,28 | 75,31 | 10,35 | 10,21 | 6,85 | 6,76 | 131—132 | 145—146 | — |
| изо-C ₃ H ₇ | 90,2 | 94—95/0,5 | C ₁₃ H ₂₁ O | 0,9434 | 1,5048 | 64,46 | 64,22 | 75,61 | 75,31 | 10,38 | 10,21 | 6,92 | 6,76 | 134—135 | 159—160 | — |
| C ₄ H ₉ | 90,5 | 114—115/1 | C ₁₄ H ₂₃ O | 0,9362 | 1,5052 | 69,61 | 68,84 | 76,12 | 75,97 | 10,62 | 10,47 | 6,25 | 6,33 | 146—147 | 140—141 | 89—90 |
| C ₅ H ₁₁ | 90,3 | 125—126/1,5 | C ₁₅ H ₂₅ O | 0,9183 | 1,5038 | 73,42 | 73,45 | 76,63 | 76,54 | 10,85 | 10,71 | 6,10 | 5,95 | 124—125 | 141—142 | — |
| изо-C ₅ H ₁₁ | 90,5 | 118—119/1 | C ₁₅ H ₂₅ O | 0,9265 | 1,5018 | 74,51 | 73,45 | 76,36 | 76,54 | 10,86 | 10,71 | 5,89 | 5,95 | 129—131 | 147—148 | — |
|  | 85,2 | 125—126/0,5 | C ₁₄ H ₂₁ O | 1,0168 | 1,5339 | 67,04 | 66,63 | 76,29 | 76,66 | 9,88 | 9,65 | 6,65 | 6,39 | — | 180—181 | — |

* По литературным данным (14), т. кип. 106—108,5/7,3 мм, n_D²⁵ 1,5133.

шении мономеров 60:40 показали, что такие дисперсии могут быть использованы в качестве клея для склеивания древесных конструкций также без предварительной пластификации.

Различия физико-механических показателей пленок, полученных из пластифицированных поливинилацетатных и непластифицированных сополимерных водных дисперсий совершенно ясно видны из данных, приведенных в таблице 5.

Таблица 5

Качественные показатели полимерных и сополимерных пленок

| Вид дисперсии | Водо-поглощ. за 4 часа, % | Водопрон. г/см·час | Предел прочности при растяжении, кгс/см ² | Относительное удлинение % |
|--|---------------------------|-------------------------|--|---------------------------|
| 1. Промышленная пластифицированная (15% дибутилфталата на ПВА) | 30—35 | 3,1—3,310 ⁻⁴ | 20—25 | 440—460 |
| 2. Соплимерная непластифицированная ВА:ВП=6:4 | 12,5 | 6,92·10 ⁻⁵ | 79,5 | 340 |

Таким образом, прочность пленок из сополимерной дисперсии в 2—3 раза превышает прочность пленок из пластифицированной полимерной дисперсии, в то время как относительное удлинение снижается всего лишь на 30—35%, все же оставаясь достаточно высоким (340%). Наблюдается также понижение водопоглощения сополимерной пленки в 2—3 раза. Резкое улучшение этого показателя объясняется не только характером сополимера или отсутствием в нем пластификатора, но также и значительным снижением водорастворимого компонента (ПВС) в самой пленке.

Ереванский отдел
ВНИИПП

Поступило 5 IV 1966

ՎԻՆԻԼՊՐՈՊԻՈՆԱՏԻ ՀԵՏ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄ

Ձ. Կ. ԳՈՒՐԻԵՎԱ և Հ. Ե. ՀԱԿՈՔՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է վինիլացետատի և վինիլպրոպիոնատի էմուլսիոն համատեղ պոլիմերացումն օքսիդացման—վերականգնման սխտեմով, օգտագործելով «НОВОСТЬ» լվացող նյութը (սուլֆոնաբազային անիոնային նատրիումական աղեր) և պոլիվինիլալիին սպիրտը:

Պարզված է, որ էմուլզատորների օպտիմալ քանակությունը սխտեմում հանդիսանում է «НОВОСТЬ»-ի 0,1% և պոլիվինիլալիին սպիրտի 4%-ը, հաշված մոնոմերների խառնուրդի վրա:

Ուսումնասիրված են ստացվող դիսպերսիաների հատկությունները՝ կալված վինիլացետատ—վինիլպրոպիոնատ մոնոմերների հարաբերությունից:

Պարզված է, որ սխտեմում վինիլպրոպիոնատի քանակության մեծացումը հանգեցնում է համատեղ պոլիմերային դիսպերսիաների ցրտակալունության բարձրացմանը:

Ուսումնասիրված են այդ դիսպերսիաներից ստացվող թաղանթների հատկությունները:

Ցույց է տրված, որ թաղանթների պահանջվող ամրությունը և երկարելիությունն ապահովող մոնոմերների օպտիմալ հարաբերությունը վինիլացետատի և վինիլպրոպիոնատի 6 : 4 հարաբերությունն է:

Վինիլացետատի և վինիլպրոպիոնատի համատեղ պոլիմերացումը հանգեցնում է պոլիմերի ներքին պլաստիֆիկացման, որը թուլլ է տալիս այդ դիսպերսիաներն օգտագործել առանց դիբուտիլֆթալատով լրացուցիչ պլաստիֆիկացման:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Английский патент 885.604, 28/XII 1961 г. (РЖХим. 5Т1 99 II, 1963).
2. Патент США 2988529, 13/VI 61 г. (РЖХим. 10Т 120П, 1963).
3. Патент ФРГ, 1123470, 27/IX 62 г. (РЖХим. 1963).