

ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА

А. Е. АКОПЯН и М. А. ЭНФИАДЖЯН

Исследован процесс эмульсионной полимеризации винилацетата в присутствии моющего средства „Новость“. При применении его в качестве эмульгатора необходимо наличие в системе защитного коллоида. Использование 0,1 в. ч. „Новости“ на 100 в. ч. мономера позволяет уменьшить количество эмульгатора—поливинилового спирта почти в 2 раза. Поверхностное натяжение системы увеличивается с глубиной процесса полимеризации.

Разработанная система эмульсионной полимеризации винилацетата позволяет получить поливинилацетатные дисперсии, образующие пленки с повышенными физико-механическими свойствами и водостойкостью.

Применение поливинилацетатных водных дисперсий в различных областях народного хозяйства выдвигает требования по разработке новых систем эмульсионной полимеризации винилацетата, обеспечивающих получение дисперсий, отвечающих этим требованиям.

Данная работа посвящена вопросу создания новой марки поливинилацетатной дисперсии, образующей покрытия повышенной водостойкости.

В литературе имеются указания на повышение водостойкости поливинилацетатных пленок, согласно которым полимеризация винилацетата ведется в присутствии смесей поливинилового спирта и различных поверхностно активных веществ, как например, аллил- и метилсульфоокислот, а также оксигетилированных продуктов вышших сортов [1].

В последнее время разработано несколько новых систем эмульсионной полимеризации винилацетата [2], хотя и обеспечивающих получение высокостабильных и вязких поливинилацетатных дисперсий, но не позволяющих получать дисперсии, образующие водостойкие покрытия, из-за наличия в системе значительного количества поливинилового спирта. Выпускаемые промышленностью поливинилацетатные водные дисперсии также содержат большое количество поливинилового спирта (7—8% на мономер), что является основной причиной низкой водостойкости поливинилацетатных покрытий. Применение указанных количеств поливинилового спирта в процессе полимеризации винилацетата вызвано необходимостью проведения процесса полимеризации с относительно большой скоростью, а также придания полученной дисперсии стабильности при хранении.

В связи с этим возникла необходимость в изыскании нового эмульгатора, который позволил бы либо полностью исключить из системы поливинилового спирта, либо значительно уменьшить содержание его в системе. После длительных поисков наш выбор остановился на моющем средстве „Новость“, представляющем собой смесь натриевых солей сульфожирных спиртов с добавкой сульфата натрия.

При эмульсионной полимеризации винилацетата реакция начинается в водной фазе, протекает в основном в мицеллах эмульгатора, а затем в образующихся полимерных частицах дисперсии. Изменение условий полимеризации и характера применяемых эмульгаторов влияет не только на скорость процесса и стабильность полученной дисперсии, но и на величину частиц и их распределение по величине.

При изучении зависимости общей скорости эмульсионной полимеризации винилацетата и поверхностного натяжения системы от степени превращения исходного мономера выяснилось, что с глубиной конверсии мономера имеет место увеличение поверхностного натяжения, что, по-видимому, является результатом исчезновения мицелл эмульгатора.

Электронно-микроскопическое исследование исходной водной эмульсии винилацетата и дисперсии, полученной в присутствии смеси „Новость“ и поливинилового спирта, показывает, что в 1 см^3 эмульсии содержится примерно 10^{18} мицелл с размерами частиц $3 \cdot 10^{-7} \text{ см}$. Этот же объем содержит примерно 10^{14} капелек мономера со средним диаметром $10^{-3} - 10^{-4} \text{ см}$.

Эти результаты также показывают, что при эмульсионной полимеризации винилацетата рост полимерной цепи происходит в основном внутри мицелл, которые за счет образования полимера разбухают и превращаются в шарообразные частицы поливинилацетата. При этом большие капельки мономера непрерывно снабжают мицеллы мономером, уступая постепенно свое место более мелким полимерным частицам. Увеличение по ходу реакции размера полимерных частиц в системе приводит к непрерывному увеличению их поверхности; при этом частицы все больше и больше адсорбируют эмульгатор. В случае же уменьшения концентрации свободного эмульгатора ниже критической концентрации мицеллообразования мицеллы исчезают и поверхностное натяжение системы резко возрастает.

Снижение содержания поливинилового спирта в системе (от 7—8 до 3—4%) приводит к значительному снижению стабильности получаемой дисперсии при ее хранении, что в определенной степени связано с уменьшением электрического заряда частиц. При добавке же 0,1% эмульгатора „Новость“ стабильность дисперсии достигает уровня стабильности дисперсии, содержащей 7—8% эмульгатора.

Таким образом, наличие 0,1% ионного эмульгатора в системе имеет примерно такой же эффект на скорость эмульсионной полимеризации винилацетата и стабильность получаемых дисперсий как и наличие 3—4% неионного эмульгатора. Замена значительных количеств (3—4% от мономера) дорогостоящего поливинилового спирта в системе незначительным количеством (0,1%) натриевых солей сульфожирных спиртов имеет большой экономический эффект; поэтому разработанная система была сравнительно быстро внедрена в промышленность.

Экспериментальная часть

Объектом исследования была выбрана окислительно-восстановительная система, в которой окислителем является перекись водорода, а восстановителем — FeSO_4 .

Процесс полимеризации осуществляется в кислой среде, создаваемой уксусной кислотой. В качестве эмульгатора использовалось моющее средство „Новость“. Попытки полностью заменить поливиниловый спирт „Новостью“ не привели к положительным результатам; при использовании только „Новости“ полимеризация начинается сразу же после подачи мономера. Однако, по мере протекания процесса и образования определенного количества полимера наступает коагуляция системы. В связи с этим опыты полимеризации проводились в присутствии указанного эмульгатора и защитного коллоида системы, в качестве которого был использован поливиниловый спирт с молекулярным весом 49000 и содержанием ацетатных групп 3,1%.

Полимеризация винилацетата проводилась по следующей методике: в трехгорлую колбу, снабженную термометром, мешалкой и обратным холодильником загружалась водная фаза, содержащая „Новость“, поливиниловый спирт, уксусную кислоту, сернокислое закисное железо. Смесь нагревалась на водяной бане до 60° . По достижении этой температуры добавлялась первая порция винилацетата (20%) и инициатора — перекиси водорода. Остальная часть мономера и инициатора подавалась через 30 минут после начала реакции в два приема с интервалом между порциями в 1 час. О ходе процесса полимеризации судили по содержанию мономера во взятых пробах, определяемого методом бромирования.

Опыты проводились с целью определения влияния изменения концентрации отдельных компонентов на скорость полимеризации винилацетата и свойства получаемых дисперсий и пленок на их основе.

Влияние содержания эмульгатора „Новость“ на процесс полимеризации. Опыты этой серии проводились при изменении количества эмульгатора от 0,025 до 0,125 в. ч. на 100 в. ч. винилацетата. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1

Содержание „Новости“, в. ч.	Продолжительность процесса, часы	Содержание мономера, %	Сухой остаток, %	Вязкость, сек	Средний диаметр частиц, мк
0,025	9,5	1,50	54,0	3,0	1,8
0,050	9,0	1,10	54,2	3,5	1,6
0,075	8,5	0,90	54,8	3,4	1,3
0,100	8,0	0,40	55,5	3,5	1,5
0,125	7,0	0,35	55,1	6,7	1,3

Примечание: содержание поливинилового спирта в системе составляло 3 в. ч. на 100 в. ч. мономера.

Из данных таблицы видно, что при содержании эмульгатора 0,10—0,125 в. ч. процесс полимеризации заканчивается в течение 7—8 часов. При меньшем содержании „Новости“, полимеризация винилацетата несколько замедляется, а полученные дисперсии образуют обратимый осадок при хранении.

Исследование пленок из полученных дисперсий показало, что независимо от содержания эмульгатора „Новость“ в дисперсии, водопоглощение пленок за 4 часа пребывания в воде составляет 8—11%.

Влияние поливинилового спирта. Исследование процесса полимеризации в зависимости от концентрации поливинилового спирта проводилось при изменении содержания последнего в пределах от 1 до 10 в. ч. на 100 в. ч. винилацетата. В таблице 2 приведены результаты этих опытов.

Таблица 2

Содержание поливинилового спирта, в. ч.	Продолжительность процесса, часы	Содержание мономера, %	Сухой остаток, %
1	коагуляция		
2	8,0	1,93	55,45
3	8,0	0,40	55,50
4	6,0	1,23	56,87
5	7,0	1,10	56,70
6	7,5	1,38	57,00
7	8,5	0,96	56,20
8	8,5	0,40	56,84
9	9,0	0,68	56,56
10	9,5	0,27	56,82

Примечание: содержание „Новости“ в системе составляет 0,1 в. ч. на 100 в. ч. мономера.

Данные таблицы показывают, что с повышением содержания поливинилового спирта продолжительность реакции несколько увеличивается.

Установлено, что замедление процесса имеет место в основном за счет увеличения индукционного периода. Так, при содержании 2 в. ч. поливинилового спирта полимеризация начинается через 20 минут, при 10 в. ч.—через 2 часа.

На рисунках 1 и 2 представлены результаты изменения вязкости дисперсии и молекулярного веса поливинилацетата в зависимости от содержания поливинилового спирта в системе.

Как видно из рисунков, с увеличением содержания поливинилового спирта повышаются вязкость дисперсий и молекулярный вес полимера. Повышение молекулярного веса полимера, по-видимому,

можно объяснить тем, что при этом увеличивается число мест, где возможен рост активных полимерных цепей [3].

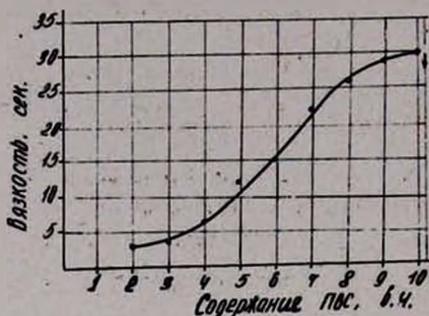


Рис. 1. Изменение вязкости дисперсии в зависимости от содержания поливинилового спирта.

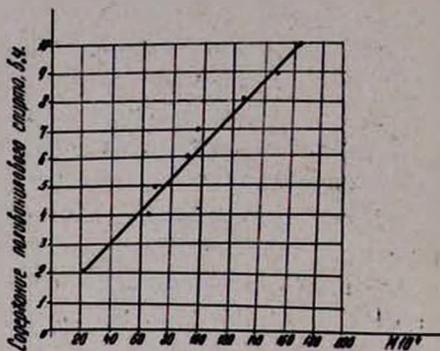


Рис. 2. Изменение молекулярного веса поливинилацетата в зависимости от содержания поливинилового спирта.

Результаты исследования изменения поверхностного натяжения в процессе полимеризации в присутствии смеси применяемых эмульгаторов (0,1 в. ч. „Новости“ и 3 в. ч. поливинилового спирта на

100 в. ч. мономера) изображены на рисунке 3. Как видим, с глубиной конверсии имеет место увеличение поверхностного натяжения системы, что вероятно следует объяснить исчезновением мицелл эмульгаторов в системе.

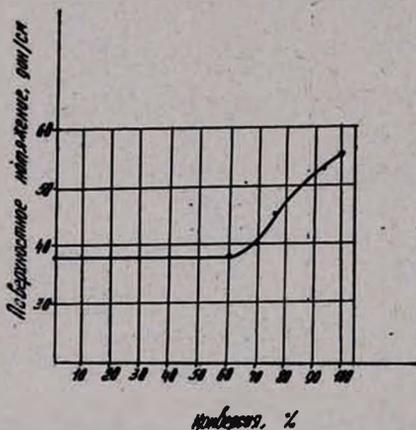


Рис. 3. Изменение поверхностного натяжения в зависимости от конверсии.

Для оценки пленкообразующих свойств дисперсий на их основе были отлиты и исследованы пленки. Как известно, в дисперсных пленках увеличение веса при набухании вызвано, главным образом, обводнением эмульгатора и заполнением имеющихся в пленке пор вследствие капиллярного подсоса воды.

Характер кривых 1—6 на рисунке 4, говорит о том, что пленки, несмотря на быстрое начальное набухание, имеют малое значение предельного набухания. Кривая же 7 относится к случаю неограниченного набухания пленок в воде, когда набухание сопровождается растворением [4].

Для получения низковязкой поливинилацетатной дисперсии, применяемой для изготовления водоэмульсионных красок, наилучшие результаты получаются при содержании эмульгаторов 0,1 в. ч. „Новости“ и 4 в. ч. поливинилового спирта на 100 в. ч. мономера,

Таким образом, на основе проведенного исследования установлено, что для получения стабильной поливинилацетатной дисперсии, образующей водостойкие пленки, полимеризацию винилацетата следует вести по рецептуре: винилацетата — 100 в. ч., эмульгатора „Новость“ 0,1 в. ч., поливинилового спирта 4 в. ч., уксусной кислоты 1,4 в. ч., сернокислого закисного железа 0,01 в. ч., перекиси водорода (30%-ной) 1,2 в. ч., воды 85—95 в. ч. Температура процесса 60°. Процесс полимеризации по указанной рецептуре завершается в течение 5—6 часов.

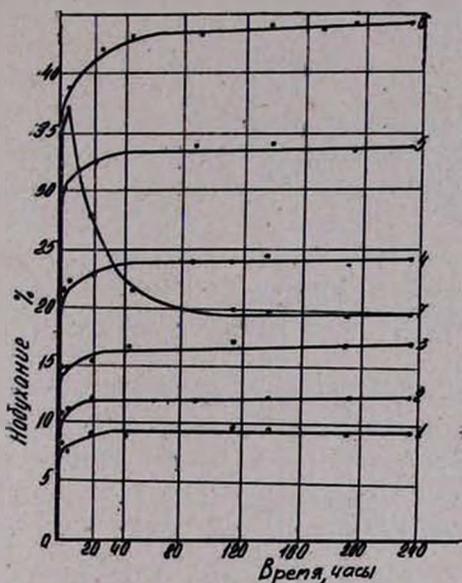


Рис. 4. Кинетика набухания поливинилацетатных пленок с различным содержанием поливинилового спирта в дисперсии: 1 — 3; 2 — 4; 3 — 5; 4 — 6; 5 — 7; 6 — 8; 7 — 9 в. ч.

Определенный интерес представляло также изучение физико-механических свойств пленок, полученных на основе разработанной дисперсии. В таблице 3 приведены результаты испытаний полученных поливинилацетатных пленок по сравнению с пленками из промышленной дисперсии.

Таблица 3

Вид дисперсии	Водопоглощение, %		Водопроницаемость, г/см·час	Предел прочности при растяжении, 2 кгс/см	Относительное удлинение, %
	4 часа	24 часа			
Полученная	11	12	$3,1 \cdot 10^{-5}$	45	470—485
Промышленная	36	19—20	$3,4 \cdot 10^{-4}$	24	450

Как видим, пленки из дисперсии с малым содержанием поливинилового спирта обладают лучшими физико-механическими свойствами и водостойкостью, чем пленки из промышленной дисперсии.

Ереванский отдел научно-исследовательского
института полимеризационных пластмасс

Поступило 29 VII 1966.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄ

Հ. Ե. ՀԱՎՈՐՅԱՆ ԵՎ Մ. Ա. ԷՆՖԻԱԶՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Պարզված է, որ «Новость» լվացող նյութը վինիլացետատի էմուլսիոն պոլիմերացման ժամանակ հանդիսանում է ակտիվ էմուլգատոր: Նրա օգտագործման դեպքում սիստեմում անհրաժեշտ է պաշտպանողական կոռիդի առկայությունը:

Ցույց է տրված, որ 0,1% այդ էմուլգատորի օգտագործումը (հաշված մոնոմերի վրա) հնարավորություն է տալիս մոտավորապես 2 անգամ կրճատելու վինիլացետատի պոլիմերացման համար ծախսվող պոլիվինիլային սպիրտի քանակը:

Վինիլացետատի էմուլսիոն պոլիմերացման նոր սիստեմը հնարավորություն է տալիս ստանալու պոլիվինիլացետատի ջրային դիսպերսիա, որն ընդունակ է առաջացնելու ջրակայուն և բարձր ֆիզիկա-մեխանիկական հատկություններով օժտված թաղանթներ: Հաստատված է, որ սիստեմի մակերևութային լարվածությունը մեծանում է պոլիմերացման պրոցեսի խորանալու հետ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. США. 2615088, 14.10 (1952); [С. А. 49, 4336 (1955)]; Пат. США. 2859191, 4.11 1958; РЖХИМ, ЗП180 (1961); Герм. пат. 915744, 29.7 1954; С. А., 50, 12504 (1956); Герм. пат. 901936, 18.1 1954; РЖХИМ, 2.107064 (1960); М. А. Энфиаджян, А. Е. Акопян, Научно-технич. сб. ГКК АрмССР, сер. химия и химическ. технология, № 4, 34 (1961).
2. А. Е. Акопян, В. А. Дадоян, В. Х. Ростомбекян, Научно-технич. сб. ГКК АрмССР, сер. химия и химическ. технология, № 1 (5), 18 (1962); А. Е. Акопян, Л. С. Григорян, Н. А. Маркосян, ЖПХ, 37, 409 (1964).
3. Н. А. Иванова, А. И. Юрженко, Колл. ж., 27, 37 (1960).
4. С. С. Воуцкий, «Растворы высокомолекулярных соединений», Госхимиздат, Москва, 1960, стр. 58.