ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXII, № 1, 1969

УДК 542.952.6+547.315.2+547.322

УВЕЛИЧЕНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ ПОЛИМЕРА В ЛАТЕКСЕ

И. С. БОШНЯКОВ, Р. К. ЖАМАГОРЦЯН, А. С. МАРГАРЯН и Д. В. МЕЛИКЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 13 I 1967

Исследовано влияние „затравки" на образование фракции частиц полимера больших размеров в хлоропрен-изопреновых и хлоропреновых латексах. При высокой скорости полимеризации хлоропрена „затравка" не оказывает заметного влияния на размер глобул полимера в латексе; при малой скорости полимеризации „затравка" обусловливает образование частиц полимера больших размеров и их полидисперсности.

Рис. 6, библ. ссылок 2.

Размеры частиц полимера в синтетических латексах намного меньше, чем в натуральном латексе гевеи [1]. В большинстве случаев диаметры этих частиц находятся в пределах 200—1000 Å. Для получения концентрированных латексов, сохраняющих текучесть, необходимо, чтобы частицы полимера имели большие размеры.

По современным воззрениям размер полимерных частиц в латексе обусловливается природой и количеством мицелл эмульгатора, имеющихся в системе в начальный период процесса полимеризации. При уменьшении количества мицелл эмульгатора в системе величина частиц полимера в готовом латексе увеличивается. Возможность получения крупных частиц полимера ограничивается определенной минимальной концентрацией эмульгатора, необходимой для коллоидной устойчивости латекса. С целью получения латекса с глобулами полимера больших размеров, исследовали эмульсионную полимеризацию мономеров с применением метода „затравки" [2] — введением в исходную эмульсию мономеров небольшого количества готового латекса, не содержащего стабилизатора. При этом предполагалось, что проведение полимеризации в присутствии частиц полимера создаст такие условия, что уже в начальный период, когда концентрация мономера высока, реакция полимеризации будет протекать преимущественно на поверхности полимерных частиц, покрытых эмульгатором или в полимерно-мономерных частицах.

Результаты, изложенные в данной работе, были получены при изучении эмульсионной полимеризации хлоропрена и сополимеризации хлоропрена с изопреном. В качестве „затравки" применяли латекс того же состава, что и исходная эмульсия мономеров.

В готовых латексах определяли размеры частиц полимера по снимкам, полученным на электронном микроскопе марки „Tesla-BS-242". По этим данным были построены численные кривые распределения частиц полимера по их диаметрам. Построение кривых производили по общепринятому методу в координатах $F-D$ (где $F-\%$ содержания фракции частиц полимера, D — диаметр частиц). Хлоропрен—

изопреновые латексы получали путем сополимеризации в эмульсии смеси мономеров при соотношении последних 80 : 20. Полимеризацию проводили в колбах, снабженных обратным холодильником и гидрозатвором, при 42°. В качестве эмульгатора применяли комбинацию из резината натрия — 1% и натриевых солей газойлевого контакта — 15% (в расчете на сумму мономеров). Продолжительность процесса полимеризации составляла около 20 часов.

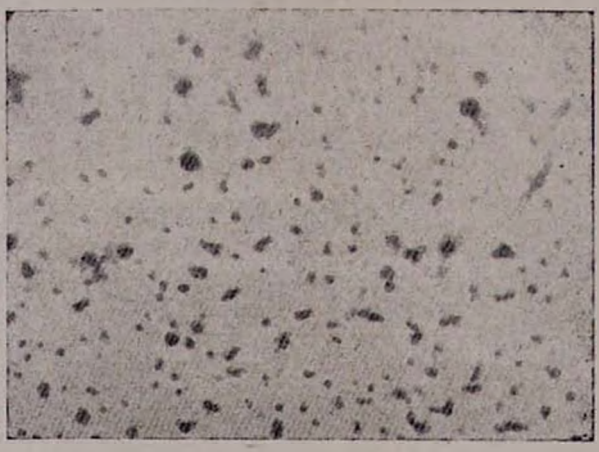

Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок образца хлоропрен — изопренового латекса, полученного без применения „затравки".

Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок образца хлоропрен—изопренового латекса, полученного в присутствии „затравки".

На рисунках 1 и 2 представлены электронно-микроскопические снимки образцов латексов, полученных без „затравки" и в присутствии 4% „затравки".

Как показывают эти снимки, введение готового латекса в исходную эмульсию мономеров приводит к резкому возрастанию размеров частиц полимера. На рисунке 3 приведены численные кривые распределения частиц полимера по диаметрам в зависимости от концентрации „затравки".

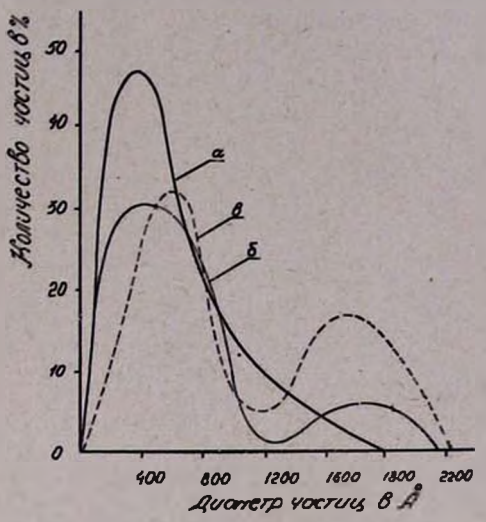

Рис. 3. Численные кривые распределения частиц полимера в хлоропрен—изопреновом латексе по их диаметрам: а—без „затравки", б — 3% „затравки", в — 6% „затравки".

Интересно отметить, что эти кривые состоят практически из двух отдельных ветвей, каждая из которых имеет максимум. Такое распределение полимерных частиц по размерам, по-видимому, можно объяснить тем, что в начальный период полимеризация протекает параллельно, как в мицеллах, так и в полимерно-мономерных частицах, введенных в эмульсию в виде „затравки". Первая ветвь кривой, находящаяся в области относительно небольших размеров частиц полимера ($D_{ср} = 100—1000$ Å), очевидно отражает количество частиц, образующихся в начальный период полимеризации в основном в мицеллах эмульгатора. Вторая ветвь кривой, расположенная в области больших размеров частиц полимера ($D_{ср} = 1000—2200$ Å), соответствует количеству частиц, образовавшихся в результате протекания полимеризации мономеров в полимерных частицах, введенных в систему в виде „затравки". Поэтому при увеличении количества „затравки" доля полимерных частиц больших размеров увеличивается, а малых — соответственно уменьшается. При исследовании влияния „затравки" на величину частиц полимера при эмульсионной полимеризации одного хлоропрена были получены иные результаты. Полимеризацию хлоропрена проводили при 40°. В качестве эмульгатора применяли додецилсульфонат натрия — 1% (в расчете на мономер). В этих условиях 95%-ное превращение хлоропрена в полимер достигалось за 2,5 часа. Численные кривые распределения по диаметрам частиц полимера в этих латексах приведены на рисунке 4 (а, б). Эти кривые показывают, что введение „затравки" в данном случае не приводит к увеличению размеров частиц в готовом латексе. По нашему предположению, такую аномалию можно объяснить большой скоростью полимеризации хлоропрена в выбранных условиях проведения опытов. В действительности при меньшей скорости полимеризации хлоропрена введение „затравки" обусловливает образование фракции глобул полимера с большими размерами. Снижение скорости полимеризации

достигалось путем уменьшения концентрации инициатора полимеризации в начале процесса. Продолжительность полимеризации до 95%-ной конверсии при этом составляла 12 часов. Численные кривые распределения по диаметрам частиц полимера в этих латексах приведены

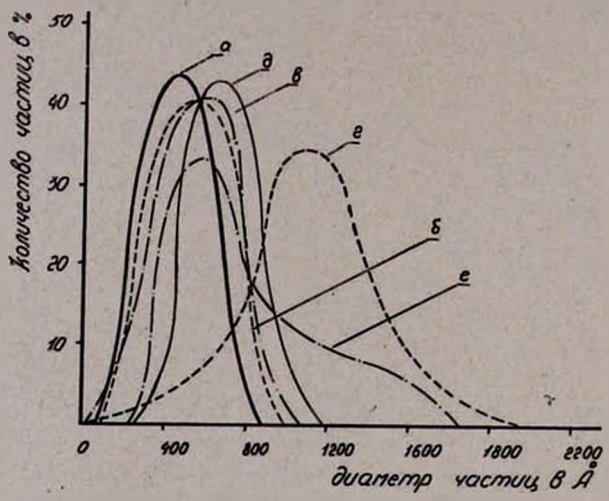

Рис. 4. Численные кривые распределения частиц полимера в хлоропреновом латексе. Продолжительность полимеризации 2,5 часа. а — без „затравки", б — в присутствии „затравки". Продолжительность полимеризации 12 часов: а — без „затравки", б — в присутствии „затравки". Температура полимеризации 10°. а — без „затравки", б — в присутствии „затравки".

на рисунке 4 (в, г). Еще контрастнее влияние скорости полимеризации хлоропрена на образование фракции частиц полимера больших размеров, обусловленное введением в систему „затравки", проявляется при проведении полимеризации при низкой температуре (10°). Продолжительность процесса полимеризации при этой температуре составляла 15 часов. На рисунках 5 и 6 приведены электронно-микроскопические снимки образцов хлоропреновых латексов, синтезированных при этой температуре, а на рисунке 4 (д, е) представлены численные кривые распределения по диаметрам частиц полимера в этих латексах. Сопоставление снимков и кривых показывает, что введение „затравки" приводит к образованию фракции глобул полимера с большими размерами и повышению их полидисперсности.

Таким образом, варьируя количество „затравки" и скорость полимеризации мономеров можно получать полидисперсные латексы с частицами нужных размеров.

Рис. 5. Электронно-микроскопический снимок образца хлоропренового латекса, полученного при температуре 10° без применения „затравки".

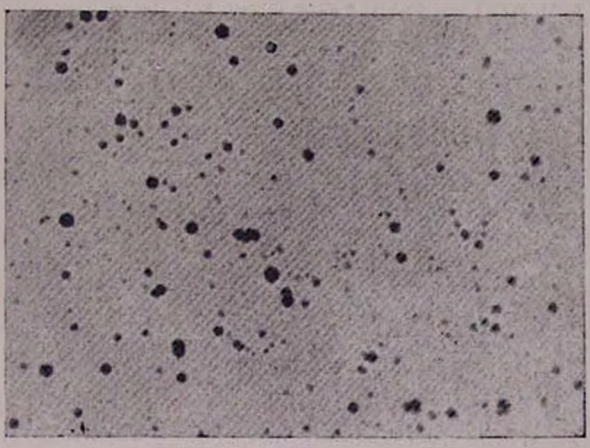

Рис. 6. Электронно-микроскопический снимок образца хлоропренового латекса, полученного при температуре 10° в присутствии „затравки".

ՊՈԼԻՄԵՐԻ ՄԱՆՐԻԿՆԵՐԻ ՄԵԾՈՒԹՅՈՒՆԸ ԼԱՏԵՔՍՈՒՄ

Ի. Ս. ԲՈՇՆՅԱԿՈՎ, Ռ. Կ. ԺԱՄԱԳՈՐԾՅԱՆ, Ա. Ս. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ ԵՎ Դ. Վ. ՄԵԼԻՔՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Ուսումնասիրված է «ամերան»-ի ազդեցությունը լատեքսում պոլիմերի մասնիկների մեծության և ըստ տրամադծի նրանց բաշխման վրա։

Լատեքսի էլեկտրոնա-միկրոսկոպիական նկարների միջոցով ցույց է տրված, որ պոլիմերացման փոքր արագության դեպքում «ամերան»-ի առկայու-

Բյումը հանգեցնում է մեծ չափերի պոլիմերային մասնիկների առաջացման և պայմանավորում է նրանց բազմադիսպերսությունը։

Պոլիմերացման մեծ արագության դեպքում «մերանթ»-ն պոլիմերի մասնիկների չափերի վրա զգալի ազդեցություն չի գործում։

ЛИТЕРАТУРА

1. *A. M. Borders, R. M. Pierson,* Eng. Chem., 40, 1475 (1948).
2. *Г. С. Уитби, К. К. Дэвис, Р. Ф. Данбрук,* Синтетический каучук, Госхимиздат, Ленинград, 1957, стр. 635.