

СВОБОДНЫЕ МАКРОРАДИКАЛЫ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА, ХРАНЕНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЛАТЕКСОВ И ПОЛИМЕРОВ

© **В. Н. Береснев**, **И. И. Крайник***, **С. В. Мишунин**, **Л. В. Агибалова**

Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. академика С. В. Лебедева,
198035, г. Санкт-Петербург, Гапсальская ул., д. 1

* E-mail: tomorrow2004@inbox.ru

Поступила в Редакцию 07 августа 2019 г.

После доработки 24 сентября 2019 г.

Принята к публикации 19 декабря 2019 г.

Изучено влияние ингибиторов радикальной полимеризации на агрегативную устойчивость латексов сополимеров стирола с нитрилом акриловой кислоты и этоксиэтилакрилатом на неионном эмульгаторе Синтанол АЛМ-10. Показано, что одной из причин потери агрегативной устойчивости латексов могут служить свободные стабильные макрорадикалы. Предложена интерпретация механизма действия макрорадикалов на адсорбционный слой полимерно-мономерных частиц, на основе которой дано объяснение стабилизирующей способности нафталинсодержащих диспергаторов.

Ключевые слова: *неионные поверхностно-активные вещества; свободные макрорадикалы; гель-эффект; агрегативная устойчивость латексов*

DOI: 10.31857/S0044461820030123

Ранее было показано [1, 2], что роль диспергаторов — сульфопроизводных продуктов поликонденсации нафталина и формальдегида (Daхad 11, лейканол) сводится не только к повышению стабильности латексов в процессе синтеза, при отгонке мономеров и при хранении, в особенности при отсутствии ингибиторов радикальной полимеризации, но и к локализации реакций рекомбинации стабильных свободных макрорадикалов в объеме полимерно-мономерной частицы в ходе синтеза. Это было установлено на примере латексов полистирола и его сомономеров с полярными мономерами нитрилом акриловой кислоты и этоксиэтилакрилатом. Показано, что стабильность латекса определяется насыщенностью адсорбционных слоев полимерно-мономерных частиц, и одной из причин нарушения стабильности полимерно-мономерных частиц является активность макрорадикалов в объеме полимерно-мономерных частиц на стадии гель-эффекта и на заключительной стадии полимеризации. Повышение стабильности латексных систем достигается при вводе ингибиторов радикальных процессов. Анализ литературы показал возможность десорбции радикалов [3–7] из полимерно-мономерных частиц и их дестабилизирующее влияние на адсорбционный

слой латексных частиц [8–12]. При этом механизм дестабилизирующего влияния радикалов на устойчивость латексов до конца не изучен, и дальнейшее изучение данного вопроса может быть крайне полезно для понимания закономерностей протекания радикальной полимеризации виниловых мономеров.

Цель настоящего исследования — определение причин повышения стабильности латексов при введении ингибиторов и влияния макрорадикалов на стабильность полимерно-мономерных частиц и молекулярные параметры полимера в процессе синтеза, теплового воздействия и при дальнейшем хранении полимера.

Экспериментальная часть

Условия проведения эмульсионной сополимеризации стирола с акрилонитрилом и этоксиэтилакрилатом с использованием неионных поверхностно-активных веществ описаны нами ранее [1, 2]. Синтез латексов акрилатных каучуков (сополимеров на основе бутилакрилатов, этоксиэтилакрилатов) с акрилонитрилом и метакриловой кислотой проводился в присутствии регулятора молекулярной массы

трет-додецилмеркаптана по промышленному рецепту в присутствии алкилсульфоната натрия, диспергатора — лейканола, инициаторов (персульфат калия и гидропероксид пинана). В качестве восстановителя использовался ронгалит.

Уровень рН эмульсии до введения инициатора при синтезе сополимеров стирола с неионным эмульгатором составлял 7.5 ± 0.1 , при синтезе карбоксилсодержащих акрилатных каучуков — 3.5–3.7.

Измерения рН проводили на приборе HI 2020 фирмы HANNA Instruments, США.

Конверсию мономеров определяли по содержанию сухого остатка в пробах, отбираемых по ходу полимеризации. Предельная конверсия мономеров $\geq 96\%$. В пробы латекса, предназначенные для хранения, вводили ингибитор радикальной полимеризации диметилдитиокарбамат натрия в 1.5–2%-ном водном растворе в количестве до 0.5 мас% на полимер.

Температура полимеризации при синтезе акрилатных каучуков до конверсии 85–87% составляла 35–40°C, завершение процесса (до достижения конверсии $\geq 96\%$) происходило при температуре 55–60°C. Ингибирование латексов карбоксилатных каучуков перед отгонкой оставшихся мономеров (рН < 4.0) проводили раствором NaNO_2 и дисперсией 2,2,6,6-те-

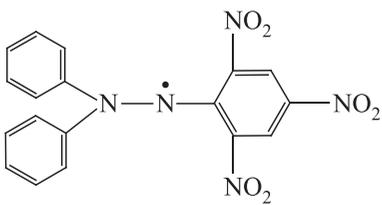
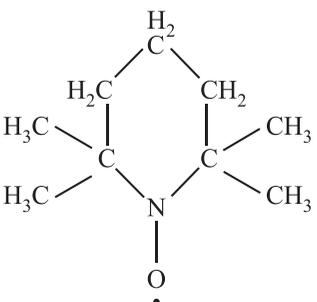
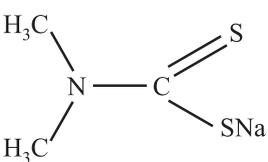
траметилпиперидин-1-оксила в количестве 0.35–0.5 мас% на полимер.

Поверхностное натяжение латексов определяли по ходу и после завершения процесса полимеризации методом отрыва кольца на тензиометре дю Нуи (ЗАО «Полимермаш», Россия). Степень насыщенности адсорбционных слоев (A , %) синтезированных латексов определяли методом адсорбционного титрования по Марону.

Средневесовую (M_w) и среднечисленную (M_n) молекулярную массу полимера определяли методом гелепроникающей хроматографии. Образцы для хроматографии получали коагуляцией проб латекса этиловым спиртом с последующей сушкой в вакууме при 30–40°C. Затем их растворяли в тетрагидрофуране с концентрацией раствора 2 мг·мл⁻¹. Хроматограммы образцов были получены на гель-хроматографе (Waters, США) системы Breeze, оснащенной двумя детекторами: рефрактометрическим и ультрафиолетовым ($\lambda = 100\text{--}700$ нм). Использовали набор, состоящий из четырех колонок со спирегелем: HR-1, HR-2, HR-4, HT-5, делящих в диапазоне молекулярных масс соответственно: 0.1–5, 0.5–20, 5–600, 50–10 000 кДа. В качестве растворителя использовали тетрагидрофуран х.ч. Концентрация растворов — 0.2 г/100 см³.

Таблица 1

Ингибиторы, введенные в латексы сополимеров стирола с акрилонитрилом на неионном эмульгаторе Синтанол-АЛМ-10

Обозначение	Название	Химическая формула	Способ ввода
ДФПГ	2,2-Дифенил-1-пикрилгидразил CAS 1707-75-1		0.1 мас%-ный раствор в метиловом спирте
RNO	2,2,6,6-Тетраметилпиперидин-1-оксил ТУ 2415-025-05842324-2003		0.4 мас%-ная дисперсия в 1.5%-ном растворе Синтанола АЛМ-10 в воде
ДДТК	Диметилдитиокарбамат натрия ГОСТ 8864-71		1 мас%-ный раствор в воде

Прибор был откалиброван по узким стандартам полистирола (Waters, США).

Измерение гидродинамических размеров частиц латексов, средневесовых (d_w) и среднечисленных (d_n), проводили методом динамического светорассеяния с помощью анализатора размеров субмикрометровых частиц Coulter № 4 (Coultronics, Франция), работающего по принципу кореллометра.

Влияние природы ингибиторов на стабильность латексов сополимеров стирола изучали при введении их в латексы на неионных эмульгаторах по завершении процесса полимеризации (конверсия мономеров $\geq 97\%$).

В латексы вводили: раствор 2,2-дифенил-1-пикрилгидразина в метиловом спирте, дисперсию 50%-ного раствора N-оксида тетраметилпиперидина в толуоле (НПО «Ярсинтез», Россия) в растворе Синтанола АЛМ-10, раствор диметилдитиокарбамата натрия в воде (ОАО «Вектон», Россия). Типы ингибиторов показаны в табл. 1.

В качестве ингибиторов радикальных процессов при $\text{pH} \leq 4.0$ при синтезе карбоксилатных акрилатных каучуков использовали 1–1.5%-ный раствор NaNO_2 и дисперсию RNO. Стабильность акрилатных латексов оценивали по количеству коагулюма (мас% на мономер) при отгонке мономера из латекса (65–66°C) и по изменению степени дисперсности латексов в процессе отгонки. Стабильность полимера в латексе оценивали по изменениям молекулярных параметров полимеров (M_w , M_w/M_n) в процессе отгонки мономеров.

Энергию активации реакции полимеризации рассчитывали на основе данных по скоростям реакции.

Кинетику уменьшения концентрации макрорадикалов в системе определяли методом электропарамагнитного резонанса на приборе ЭПР-10 Мини (ООО «Резонанс-М», Россия) с использованием в качестве метки ингибитора «Иппон» N-оксида тетраметилпиперидина.

Обсуждение результатов

Ранее при определении влияния диспергатора лейканола на стабильность латексов как в ходе полимеризации стирола и его сополимеров с полярными мономерами акрилонитрилом и этоксиэтилакрилатом, так и в процессе хранения латексов было показано, что основной причиной потери стабильности полимерно-мономерных частиц — образования коагулюма и гелеобразования при хранении латексов — можно считать наличие в полимерно-мономерных частицах свободных нерекombинированных макрорадикалов,

оказывающих дестабилизирующее воздействие на гидратные адсорбционные слои. По содержанию воды коагулюм близок к состоянию геля, образующегося при хранении латексов [1].

За меру сопротивляемости адсорбционного слоя полимерно-мономерных частиц к воздействию макрорадикалов было предложено принять отношение «времени жизни» латекса к скорости полимеризации на стадии гель-эффекта, на которой, как результат сокращения актов обрыва растущих макрорадикалов и уменьшения скорости диффузионных процессов при росте вязкости в реакционном объеме полимерно-мономерных частиц, общая скорость полимеризации возрастает [2]. Общая теория эмульсионной полимеризации Харкинса–Юрженко предполагает, что до момента начала гель-эффекта в объеме полимерно-мономерных частиц сохраняется постоянство скоростей образования и обрыва растущих полимерных цепей. Константы сополимеризации определяют при низкой степени конверсии мономеров (5–7%), а кинетические закономерности, в том числе и положенные в основу теории эмульсионной полимеризации, основаны на определении скорости полимеризации в период постоянной скорости до начала гель-эффекта. Этот параметр был взят как основной при оптимизации рецептуры эмульсионной полимеризации стирола в присутствии неионных эмульгаторов под влиянием обратимой окислительно-восстановительной системы, аналогичной используемой нами при проведении аналогичных исследований [13]. Молекулярно-массовые характеристики получаемых полимеров являются важнейшим фактором при производстве промышленных эмульсионных каучуков (бутадиен-стирольных, бутадиен-нитрильных, акрилатных и др.).

Было показано при синтезе бутадиен-нитрильных каучуков [14], что при отсутствии в реакционной системе регуляторов молекулярной массы уже при конверсии мономеров 5–7% происходит формирование высокомолекулярных сополимеров, формирующих малорастворимую гель-фракцию. Требуемый уровень молекулярных масс и получение растворимых диеновых полимеров (формирование которых определяется наличием двойной связи в структуре полимера), не содержащих микрогеля, достигается введением регуляторов молекулярной массы, приводящих к реакциям обрыва и передачи цепи на мономер с ограничением предельной конверсии мономеров (в основном не более 70%).

При полимеризации виниловых соединений (стирол, акрилонитрил, акрилаты и др.) рекомбинация макрорадикалов происходит с ростом основной цепи

(рост M_w) и увеличением полидисперсности полимеров, и, как правило, исключается возможность образования разветвленных и сшитых структур, нерастворимого геля. Теория эмульсионной полимеризации предполагает увеличение содержания нерекombинированных макрорадикалов при исчезновении свободного мономера, сокращение доли реакций роста полимерных цепей, возрастание вязкости и концентрации растущих макрорадикалов в реакционном объеме полимерно-мономерных частиц. Это как раз и объясняет рост скорости полимеризации на стадии геля-эффекта (конверсия мономеров 40–45%).

Анализ полученных данных изменения скорости полимеризации до глубокой конверсии мономеров, молекулярных характеристик полученного сополимера, изменения размеров латексных частиц в ходе полимеризации и насыщенности адсорбционных слоев латексных частиц (табл. 2) позволяет определить следующие закономерности.

После начального индукционного периода следует период постоянной скорости (до конверсии мономеров $40 \pm 5\%$), закономерности проведения которого положены в основу существующих теорий эмульсионной полимеризации (Смита–Эварта, Юрженко, Медведева).

По завершении первого периода постоянной скорости (II стадии полимеризации, которая начинается сразу после индукционного периода), совпадающего с исчезновением микроэмульсии мономеров, обеспечивающей постоянство состава насыщенного раствора мономера в полимере в объеме полимерно-мономерных частиц, наблюдается повышение концентрации полимера и числа растущих макрорадикалов, что приводит к росту скорости полимеризации (стадия геля-эффекта), остающейся постоянной до конверсии 60–65% при отсутствии в системе диспергаторов.

По достижении конверсии $\geq 65\%$, совпадающей со стадией исчерпания мицеллярного эмульгатора и

началом роста поверхностного натяжения латексной системы, наблюдается резкое снижение скорости полимеризации (III стадия полимеризации). В этот период наблюдается агломерация частиц, рост диаметра частиц (d_w), отношения средневзвешенного диаметра к среднечисленному (d_w/d_n) и рост молекулярной массы полимера (M_w), коэффициента полидисперсности (M_w/M_n), что характерно для процесса рекомбинации макрорадикалов.

В случае наличия в рецептуре полимеризации диспергатора стадии геля-эффекта не наблюдается. Также в случае ввода в реакционную смесь регулятора молекулярной массы повышения молекулярной в конце полимеризации не наблюдается. Нафталинсодержащие диспергаторы, встраиваясь в структуру адсорбционного слоя полимерно-мономерных частиц, нивелируют воздействие макрорадикалов, тогда как регулятор молекулярной массы снижает размер макрорадикалов и облегчает их рекомбинацию.

Синтез латексов в присутствии сшивающих агентов типа триаллилизотиоцианурата, обеспечивающих получение разветвленных и сшитых макроструктур, в нашем случае не приводит к большому снижению M_w при 25%-ном содержании акрилонитрила в сополимере и способствует повышению полидисперсности сополимера и, по-видимому, рекомбинации макрорадикалов, остающихся в объеме полимерно-мономерных частиц.

Были проведены расчеты энергии активации процесса трех выделенных стадий полимеризации и скорости тепловыделения на этих стадиях с учетом теплоты реакции полимеризации используемых мономеров (рис. 1) для сополимеров стирола с акрилонитрилом различного состава. Полученные результаты показывают ускорение процесса полимеризации с увеличением полярности сополимера (содержания акрилонитрила), что, однако, почти не отражается на изменении скорости на завершающем, третьем

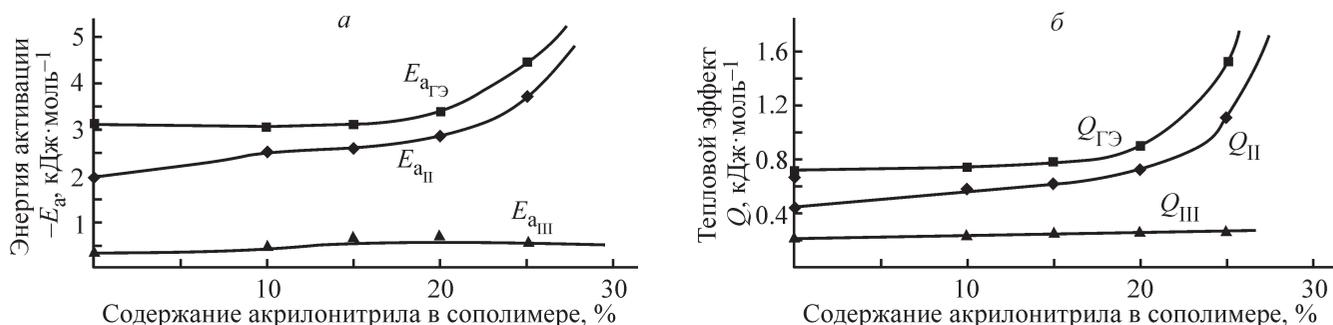


Рис. 1. Энергия активации реакции роста цепи на различных стадиях процесса сополимеризации стирола с акрилонитрилом (а), тепловой эффект реакции сополимеризации стирола с акрилонитрилом (б).

Таблица 2

Молекулярные параметры сополимеров стирола с акрилонитрилом на различных стадиях полимеризации

Тип латекса	Стадия полимеризации	$X, \%$	$M_w, \text{кДа}$	M_w/M_n	$d_w, \text{нм}$	d_w/d_n	Скорость полимеризации, $\% \cdot \text{мин}^{-1}$	Завершение мицеллярного периода, $\%$
Стирол/акрилонитрил 85/15	Начало второй	5.2	550	2.1	50.1	1.53	1.83	52
	Окончание второй	32	570	2.6	52.3	1.58	1.83	
	Начало гель-эффекта	36	560	2.75	49.1	1.49	2.3	
	Окончание гель-эффекта	64	580	2.6	50.8	1.68	2.3	
	Начало третьей	67	590	3	52.8	1.72	2.3	
	Окончание третьей	97	605	3.13	53.8	1.71	0.1	
Стирол/акрилонитрил 75/25	Начало второй	8.5	950	3.68	63.2	1.3	3.4	55
	Окончание второй	35	980	3.49	64.2	1.35	3.4	
	Начало гель-эффекта	40	1029	3.47	65.2	1.4	4.5	
	Окончание гель-эффекта	60	1078	3.52	68.9	1.73	4.6	
	Начало третьей	63	1151	3.6	73.1	2.18	4.6	
	Окончание третьей	97	1155	3.65	75.1	2.65	0.1	
Стирол/акрилонитрил 75/25 + 0.5 мас% лейканола	Начало второй	6	507	2.43	50.3	1.28	2	60
	Начало третьей	63	1027	3.15	47.1	1.46	2.5	
	Окончание третьей	97	1250	3.37	48.1	1.52	0.1	
Стирол/акрилонитрил 75/25 + 1 мас% лейканола	Начало второй	5	708	2.57	50.3	1.46	2.8	65
	Начало третьей	55	1200	3.48	50.8	2.1	1.2	
	Окончание третьей	97	1240	3.56	51.6	2	0.1	
Стирол/акрилонитрил 75/25 + 0.4 мас% трет-додецилмеркаптана	Начало второй	7	233	4.07	92.2	1.93	5.1	69
	Окончание второй	40	326	3	65	1.28	5.1	
	Начало гель-эффекта	43	312	3.93	62.1	1.31	5.3	
	Окончание гель-эффекта	64	264	3.28	59.1	1.22	5.4	
	Начало третьей	68.4	242	3.1	59	1.23	5.2	
	Окончание третьей	97	229	2.97	58.9	1.24	0.1	
Стирол/акрилонитрил 75/25 + 1 мас% трет-додецилмеркаптана	Начало второй	7.5	40	2.6	94.3	2.7	5.5	70
	Окончание второй	41	220	2.56	75.3	2.1	5.5	
	Начало гель-эффекта	45.3	390	2.44	62.6	1.5	5.7	
	Окончание гель-эффекта	63	150	2.49	60.6	1.7	5.8	
	Начало третьей	68.3	105	2.5	58.9	1.8	2.7	
	Окончание третьей	98	100	2.77	73.5	1.85	0.1	
Стирол/ акрилонитрил 85/15 + 0.5 мас% триаллил-изоцианурата	Начало второй	5	—	—	—	—	2.35	—
	Окончание второй	40	—	—	—	—	2.4	
	Начало гель-эффекта	42	—	—	—	—	3	
	Окончание гель-эффекта	60	—	—	—	—	2.9	
	Начало третьей	62	—	—	—	—	0.1	
	Окончание третьей	97	607	3.7	88.6	1.93	1.27	
Стирол/акрилонитрил 85/25 + 0.5 мас% триаллил-изоцианурата	Начало второй	5	—	—	—	—	2.8	—
	Окончание второй	39.1	—	—	—	—	2.8	
	Начало гель-эффекта	44	—	—	—	—	3.1	
	Окончание гель-эффекта	60	—	—	—	—	3	
	Начало третьей	63	—	—	—	—	2.9	
	Окончание третьей	97	995	4.52	92.3	2.1	0.1	

участке полимеризации. Полученный результат дает основание предполагать, что в нашем случае следует рассматривать зоной реакции (микрообъемом) адсорбционный слой полимерно-мономерных частиц, насыщенный на стадиях постоянных скоростей (второй стадии и стадии гель-эффекта) солюбилизированным мономером до исчезновения мицеллярного эмульгатора в водной фазе.

В период начальной постоянной скорости и насыщения объема полимерно-мономерных частиц мономером скорость полимеризации определяется концентрацией инициатора и эмульгатора, которые определяют число образующихся полимерно-мономерных частиц и площадь суммарной поверхности адсорбционного слоя.

Принимая за основу представления Медведева [15] о локализации процесса полимеризации в зоне адсорбционных слоев, можно объяснить сохранение постоянных молекулярных параметров образующегося сополимера на II стадии полимеризации и на стадии гель-эффекта. В реакционном микрообъеме на стадии гель-эффекта поддерживается постоянная концентрация мономера, поступающего из объема полимерно-мономерных частиц до момента начала роста поверхностного натяжения латексной системы, обусловленного исчерпанием мицеллярного эмульгатора.

К этому моменту содержание свободного мономера в объеме полимерно-мономерных частиц достигает предельно малой величины, и подпитка реакционного микрообъема из объема полимерно-мономерных

частиц прекращается. Начинается стадия затухания процесса полимеризации, скорость процесса падает до постоянной вплоть до достижения предельной конверсии ($\geq 97\%$). До этого момента в реакционный микрообъем поступает мономер, солюбилизированный в углеводородной части эмульгатора. Скорость реакции и энергия активации полимеризации на III этапе значительно ниже, чем на начальной стадии и стадии гель-эффекта. При этом снижается агрегативная устойчивость полимерно-мономерных частиц. На этой стадии наблюдается увеличение M_w , M_w/M_n , за счет рекомбинации накопившихся в объеме полимерно-мономерных частиц макрорадикалов.

Ввод в рецептуру полимеризации регуляторов молекулярной массы способствует снижению не только молекулярной массы, но и полидисперсности макромолекул.

Введение в рецептуру сшивающих агентов типа триаллилизотиоцианурата приводит к небольшому снижению M_w при 25%-ном содержании акрилонитрила в сополимере и способствует повышению полидисперсности сополимера и, по-видимому, рекомбинации макрорадикалов, остающихся в объеме полимерно-мономерных частиц, и повышению агрегативной стабильности латекса (табл. 3). При этом сшитых структур и нерастворимого полимера не образуется.

Как уже отмечалось ранее [2], диспергатор лейканол оказывает основное воздействие на стабильность адсорбционного слоя латексных частиц, обеспечивает высокую стабильность латекса, предотвращает гелеобразование в латексах при концентрации выше

Таблица 3

Изменение молекулярных параметров полимеров, выделенных из геля через 3 мес хранения

Содержание акрилонитрила в сополимере, мас%	Время жизни латекса, мин	M_w , кДа		M_n , кДа		M_w/M_n		d_w , нм	
		латекс	гель	латекс	гель	латекс	гель	латекс	гель
0	840	468	550	195	197	2.77	2.82	48.2	150
10	40	585	705	214	220	2.73	2.66	52.8	145
15	35	605	740	193	200	3.13	3.7	53.8	160
20	25	863	1075	310	325	2.79	3.3	63.6	170
25	15	1155	1250	317	360	3.65	3.47	62.6	173
25 + 0.5 мас% лейканола	>3 лет	1240	—	348	—	3.56	—	50.4	—
25 + 0.4 мас% трет-додецилмеркаптана	30	272	—	93.5	—	2.91	—	59.1	—
15 + 0.5 мас% триаллилизотиоцианурата	50	607	720	164.1	190	3.7	3.72	88.6	130
25 + 0.5 мас% триаллилизотиоцианурата	30	995	1100	239.1	250	4.52	4.6	92.3	150

концентрации насыщения углеводородной зоны адсорбционного слоя нафталиновыми звеньями. При этом наблюдается увеличение M_w , M_w/M_n за счет, по-видимому, рекомбинации растущих макрорадикалов в объеме полимерно-мономерных частиц и нивелирования их воздействия на гидратную структуру адсорбционного слоя.

Ранее отмечалось [16] и нами подтверждено, что к повышению стабильности латексных систем на неионных эмульгаторах приводит ввод в систему по завершении процесса восстановителя ронгалита как в составе дополнительной порции всей окислительно-восстановительной системы, так и самостоятельно. Это свидетельствует о наличии в составе живого макрорадикала функциональной группы со свойствами окислителя.

Накопление в объеме полимерно-мономерных частиц свободных макрорадикалов возможно на стадии гель-эффекта, рекомбинация их возможна на III стадии полимеризации при исчезновении свободного

мономера из объема полимерно-мономерных частиц при коалесценции частиц.

Проведено исследование влияния ингибиторов радикальной полимеризации на агрегативную устойчивость латексов сополимеров стирола с акрилонитрилом и этоксиэтилакрилатом на неионном эмульгаторе Синтанол АЛМ-10.

На зависимости времени жизни латекса от содержания в стабилизированной пробе ингибитора (рис. 2) следует отметить два кинетических периода стабилизации латексов ингибиторами.

Стадия активной стабилизации (гашения макрорадикалов) — период линейного повышения стабильности с увеличением содержания ингибитора в латексе, отражающий результат молекулярного воздействия ингибитора на живые макрорадикалы, влияющие на стабильность адсорбционного слоя полимерно-мономерных частиц. На этой стадии стабилизации полимерно-мономерных частиц время жизни латексов возрастает прямо пропорционально концентрации

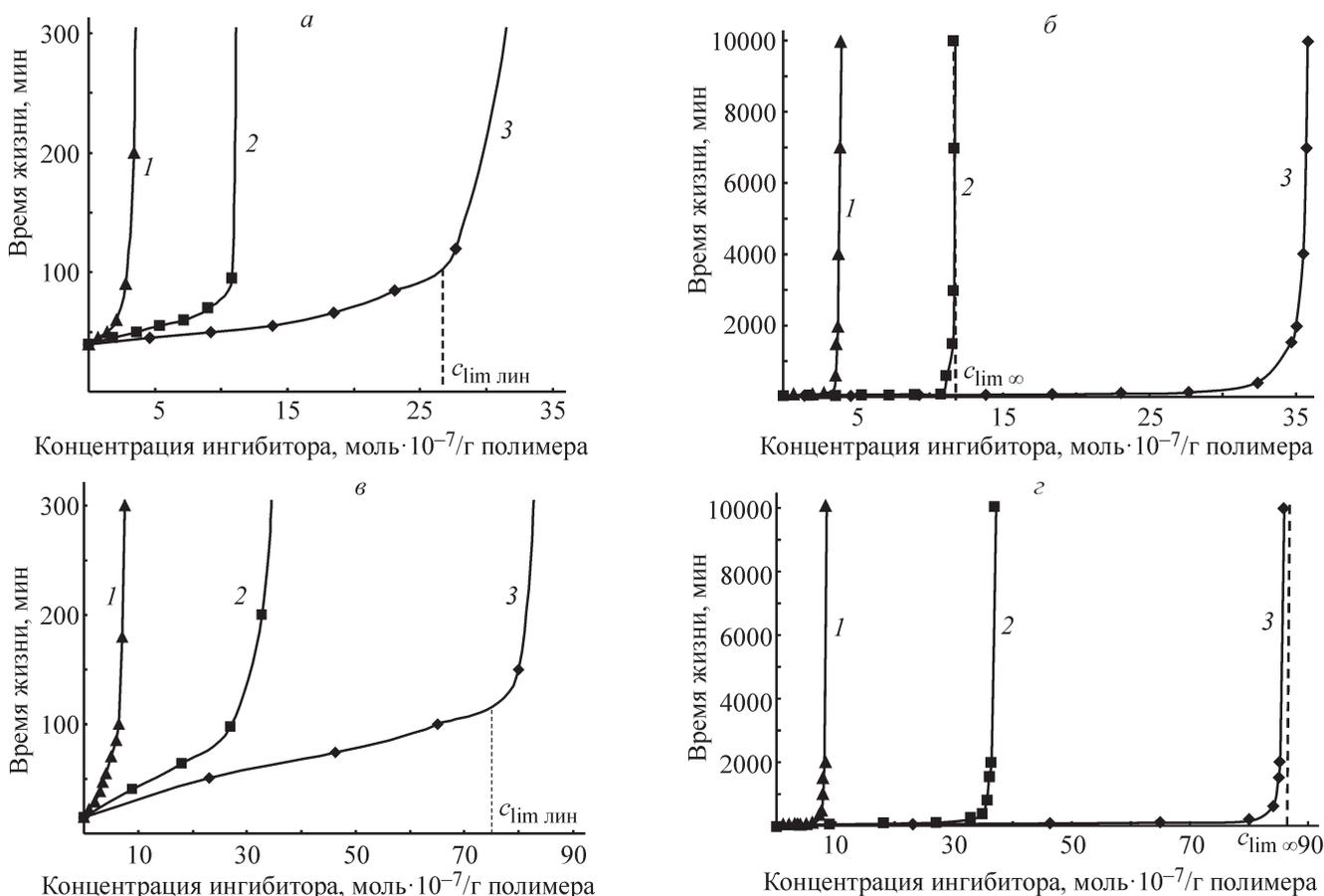


Рис. 2. Влияние ингибиторов радикальной полимеризации — дифенилпикрилгидразина (1), 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида (2) и диметилдителиокарбомата натрия (3) на время жизни латексов сополимеров стирола с акрилонитрилом.

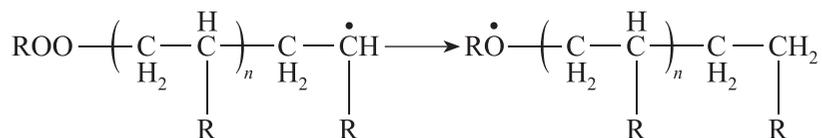
Содержание акрилонитрила в полимере (мас%): а, б — 15; в, г — 25.

ингибитора. Концентрация ингибитора по завершении этого участка обозначается как $c_{\text{lim лин}}$.

Стадия замедленной стабилизации (гашения макрорадикалов) — экспоненциальное повышение стабильности полимерно-мономерных частиц с увеличением содержания ингибиторов в латексе, отражающее кинетику гибели макрорадикалов, влияющих на устойчивость адсорбционных слоев полимерно-мономерных частиц. По достижении, по-видимому, полноты гашения стабильных макрорадикалов латексная система становится устойчивой во времени. Концентрация ингибитора по завершении этого участка обозначается как $c_{\text{lim } \infty}$.

На основании полученных результатов на примерах сополимеров стирола с акрилонитрилом 75/25 и 85/15 видно, что полученные ингибиторы резко различаются по эффективности стабилизации латексов.

Латексы на неионном эмульгаторе Синтанол АЛМ-10 имеют низкий электрокинетический потенциал поверхности [2]. Стабилизация адсорбционного



Электрофильность образующихся радикалов определяется их повышенной электронной плотностью. Таким образом, можно провести аналогию между гашением макрорадикалов при их реакции с ингибиторами и действием катионов при образовании одно-, двух- и трехвалентных солей. Тогда действие диметилдитиокарбомата можно рассматривать как действие одновалентного катиона и эффективность действия других ингибиторов рассматривать относительно него.

Интенсивность воздействия изученных ингибиторов может быть оценена по отношению их концентраций к концентрации наиболее активного дифенилпикрилгидразина как на стадии активной стабилизации полимерно-мономерных частиц, так и на стадии замедленной стабилизации при достижении полноты стабилизации латексной системы, а также по количеству частиц ингибитора, приходящихся на полимерно-мономерную частицу, и по площади, занимаемой одной молекулой ингибитора на поверхности частицы (табл. 4). Для стабилизации латексов сополимеров стирола с 25% акрилонитрила, обладающих меньшей стабильностью, требуется большее количество ингибитора, чем для стабилизации латексов сополимеров с 15% акрилонитрила.

слоя осуществляется за счет гидратации оксиэтильных групп эмульгатора. Было показано, что дестабилизирующее действие на латексы и растворы неионных эмульгаторов в воде оказывают анионы, интенсивность воздействия которых в основном пропорциональна $1/z^2$, где z — валентность астабилизирующего иона [17].

Дестабилизирующее воздействие макрорадикалов, накопившихся в объеме полимерно-мономерных частиц, в первом приближении можно рассматривать как анионные воздействия, приводящие к потере устойчивости (гелеобразованию) латексной системы. При радикальной полимеризации виниловых мономеров под влиянием гидропероксидов возможно наличие в составе макрорадикалов фрагментов с пероксидными группами, в особенности при наличии следов кислорода в системе, способных к дальнейшему распаду в присутствии металлов переменной валентности, вводимых в применяемую обратимую окислительно-восстановительную систему в виде железо-трилонового комплекса:

Тем не менее соотношение концентраций $c_{\text{lim лин}}$ и $c_{\text{lim } \infty}$ примерно соответствует ряду $1:1/4:1/9 = 1:1/(2)^2:1/(3)^2$.

Полнота обрыва макрорадикалов обеспечивает не только агрегативную устойчивость латексов, но и постоянство молекулярных параметров полученных полимеров. Рекомбинация макрорадикалов происходит в образующемся геле, формирование которого является результатом потери устойчивости латексных частиц и их коалесценции. По Смолуховскому, на этой стадии коагуляции скорость (время) коагуляции обратно пропорциональна концентрации частиц в системе. Число активных частиц, участвующих в процессе коалесценции, должно быть пропорционально концентрации макрорадикалов, находящихся в объеме латексных частиц. Условно считаем, что при времени жизни системы, стремящемся к бесконечности, которое достигается при концентрации ингибитора $c_{\text{lim } \infty}$, происходит полное гашение макрорадикалов, и степень гашения, как и концентрация оставшихся в латексной частице макрорадикалов, пропорциональна концентрации введенного ингибитора.

Полученные зависимости времени жизни латекса от концентрации введенного ингибитора отражают кинетику сокращения в объеме латексных частиц

Таблица 4
Стабилизация сополимеров стирола ингибиторами

Ингибитор	Завершение стадии		Число радикалов на частицу	Площадь, занимаемая радикалом на поверхности частицы, 10–11 см ²	Отношение активности ингибитора к активности дифенилпикрилгидразина	
	активной стабилизации $c_{\text{lim лин}}, 10^{-7}$ моль·г ⁻¹	замедленной стабилизации $c_{\text{lim } \infty}, 10^{-7}$ моль·г ⁻¹			на стадии активной стабилизации	на стадии замедленной стабилизации
Стирол/акрилонитрил 85/15						
Дифенилпикрилгидразин	2.3	4.1	45.13	7.06	1	1
2,2,6,6-Тетраметилпиперидин-1-оксил	10	12.1	100.13	3.18	4.35	2.95
Диметилдитиокарбонат	26	37	303.98	1.05	11.30	9.02
Стирол/акрилонитрил 75/25						
Дифенилпикрилгидразин	6.4	8.7	115.52	3.83	1	1
2,2,6,6-Тетраметилпиперидин-1-оксил	28	37.9	146.43	3.02	4.375	4.35632
Диметилдитиокарбонат	76	88	449.06	0.99	11.875	10.1149
Стирол/акрилонитрил/этоксипропилакрилат 65/15/20						
Диметилдитиокарбонат	18.9	19.5	97.8	2.4	—	—

активных макрорадикалов, влияющих на агрегативную стабильность адсорбционного слоя полимерно-мономерных частиц. Концентрация макрорадикалов (c_R) изменяется от 100% в начале хранения до 0 при полном гашении макрорадикалов (рис. 3). Тем самым обеспечивается долговременное хранение латекса ($t_{\text{ж}} \rightarrow \infty$ при $c_R \rightarrow 0$ при концентрации ингибитора $c_{\text{lim } \infty}$). Преобразовав зависимости $t_{\text{ж}} = f(c_{\text{инг}})$ в $t_{\text{ж}} = f(c_R)$ и далее в $t_{\text{ж}} = f(\lg 1/c_R^2)$ (рис. 3), получаем линейные зави-

симости как на начальной стадии активного гашения макрорадикалов (до $c_{\text{lim лин}}$), так и на стадии замедленного гашения при постепенном достижении латексной системой устойчивого состояния (при $c_{\text{lim } \infty}$), что может служить доказательством гипотезы о влиянии макрорадикалов на коллоидную стабильность латексных систем.

Степень изменения молекулярной массы и полидисперсности полимера сокращается в зависимости от степени гашения макрорадикалов ингибиторами

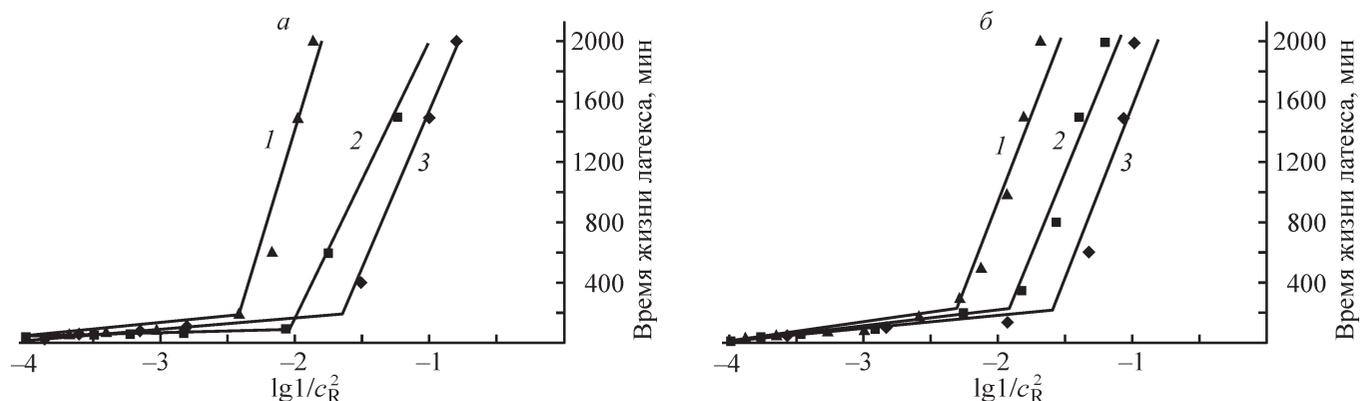


Рис. 3. Влияние изменения концентрации макрорадикалов при гашении их дифенилпикрилгидразином (1), 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксидом (2) и диметилдитиокарбонатом натрия (3) на устойчивость сополимеров стирола с 15 (а) и 25% (б) акрилонитрила.

и содержания свободных макрорадикалов в объеме полимерно-мономерных частиц.

Как следует из полученных данных, при длительном хранении латекса, стабилизированного избытком эмульгатора, наблюдается гелеобразование и дальнейшее изменение молекулярных параметров полимера (табл. 5).

Ранее было показано [2], что увеличение степени насыщенности адсорбционных слоев полимерно-мономерных частиц эмульгатором приводит к стабилизации латексных систем. При этом кинетика этой стабилизации напоминает кинетику стабилизации латексных систем при гашении макрорадикалов ингибиторами, имеет стадии активной и замедленной стабилизации, на длительность которых оказывает влияние полярность (содержание акрилонитрила) получаемого полимера (рис. 4).

В то же время даже введение избытка неионного эмульгатора в систему ($A \geq 100\%$) не предотвращает дальнейшего гелеобразования и изменения молекулярных параметров полимеров, вызванных рекомбинацией в объеме полимерно-мономерных частиц свободных макрорадикалов (табл. 4). Полнота стабилизации латексов достигается при введении в рецептуру полимеризации диспергатора лейканола в концентрации насыщения конденсированными ароматическими звеньями нафталина углеводородной части адсорбционного слоя полимерно-мономерных частиц даже при неполном насыщении поверхности полимерно-мономерных частиц эмульгатором. При этом существенно изменяются молекулярно-массовые параметры полимера. Если концентрация нафталиновых звеньев недостаточна для полной стабилизации латекса, система оказывается нестабильной, и по прошествии определенного времени (3–5 мес) в ней наблюдается гелеобразование, во время хра-

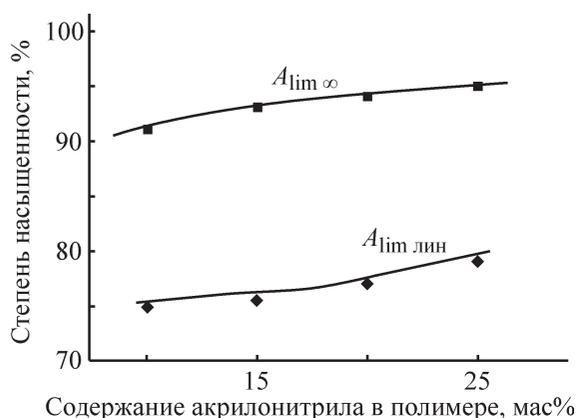


Рис. 4. Влияние состава сополимера на стабилизирующую способность эмульгатора Синтанол АЛМ-10.

нения наблюдается рост молекулярных параметров полимера, как результат взаимодействия с живыми макрорадикалами.

Факт необходимости полноты гашения макрорадикалов для обеспечения устойчивости латекса при отгонке оставшихся мономеров и предотвращения образования нерастворимых высокомолекулярных фракций подтвержден при серийном производстве акрилатных каучуков с использованием анионных эмульгаторов. Наличие высокомолекулярной фракции в некоторых образцах полученного полимера (6–10%) было также связано с тем, что при более высоких значениях pH (4.5–5.0) латекса на момент завершения процесса полимеризации и введения стоппера нитрита натрия разложение последнего происходило не в полной мере, и обрыв процесса не был проведен полностью. При этом растущие и затем рекомбинированные макрорадикалы уже на последней стадии полимеризации и отгонки остаточных мономеров привели к наличию в готовом акрилатном полимере нерастворимой в ацетоне высокомолекулярной фракции и увеличению коэффициента полидисперсности.

Были проведены исследования молекулярно-массовых характеристик серийно выпускаемого акрилатного полимера с использованием в рецептуре полимеризации диспергатора лейканола (рис. 5, а). Узкая площадь пика свидетельствует об однородности полимера по молекулярной массе и отсутствию высокомолекулярной фракции, что является необходимым условием для получения высокопрочных клеевых композиций на основе акрилатного каучука.

Ряд экспериментов по синтезу латекса аналогичных акрилатных полимеров в отсутствие в рецепте полимеризации диспергатора лейканола (или же в отсутствие полимеризуемых эмульгаторов на основе нафтолсульфопроизводных) показал существенную разницу в молекулярно-массовых характеристиках выделенного полимера (рис. 5, б). Показана кривая молекулярно-массового распределения акрилатного каучука с высоким коэффициентом полидисперсности при наличии (около 10%) высокомолекулярной фракции, нерастворимой в полярных растворителях при производстве клеевых композиций на основе этого полимера. Полимер был синтезирован без использования в составе рецепта полимеризации сульфопроизводных нафтола.

Плавный изгиб левой части пика хроматограммы наглядно иллюстрирует наличие в каучуке высокомолекулярной фракции, а общая ширина площади пика свидетельствует о высоком коэффициенте полидисперсности.

Таблица 5
 Время жизни латекса, молекулярная масса, коэффициент полидисперсности полистирола и стирол-акрилонитрильных полимеров сразу после синтеза и через 1 мес после хранения

Содержание акрилонитрила в полимере	Молекулярная масса полимера, кДа	Молекулярная масса полимера через 1 мес хранения, кДа	Коэффициент полидисперсности полимера	Коэффициент полидисперсности полимера через 1 мес хранения	Время жизни латекса, мин	Изменение молекулярной массы полимера при хранении, %	Изменение коэффициента полидисперсности полимера при хранении, %
Полистирол	470	505	2.77	2.82	840	6.9	1.8
15% акрилонитрила	610	673	2.73	2.76	40	9.4	1.1
25% акрилонитрила	1150	1280	2.79	3.3	15	10.2	15.5
Полистирол с двойным избытком эмульгатора	587	645	2.33	2.56	≈7 мес	9.0	9.0
15% акрилонитрила с двойным избытком эмульгатора	650	730	2.35	2.52	≈6 мес	11.0	6.7
25% акрилонитрила с двойным избытком эмульгатора	1240	1390	2.48	2.63	≈6 мес	10.8	5.7
Полистирол + 1 мас% диметилдитиокарбомата	468	505	2.4	3.02	> 2 лет	7.3	20.5
15% акрилонитрила + 1% диметилдитиокарбомата	605	623	3.13	3.3	> 2 лет	2.9	5.2
25% акрилонитрила + 0.5 мас% диметилдитиокарбомата	1028	1340	3.25	3.65	> 2 лет	23.3	11.0
25% акрилонитрила + 0.5 мас% лейканола	1155	1621	3.4	3.7	>2 лет	28.7	8.1
25% акрилонитрила + 0.5 мас лейканола + 0.4 мас% трет-додецилмеркаптана	100	120	2.77	2.92	> 2 лет	16.7	5.1

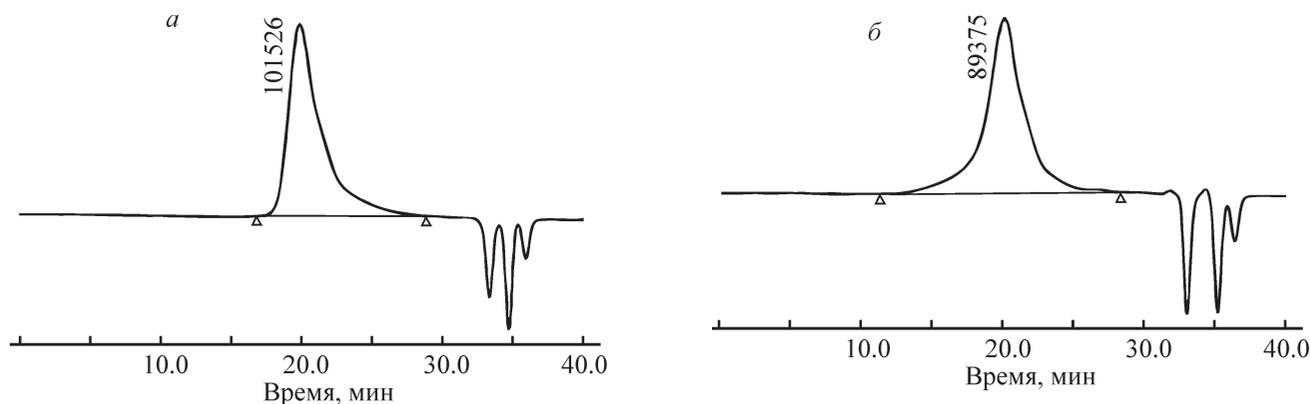


Рис. 5. Гель-хроматограмма акрилатного полимера, полученного в присутствии (а) и в отсутствие (б) диспергатора лейканола.

Известно [18], что для конденсированных ароматических соединений (нафталин, антрацен и т. п.) при введении кислорода и пероксидных соединений наблюдается встраивание пероксидных групп в структуру одного из ароматических ядер. Образование таких соединений является причиной изменения окраски каучуков в процессе хранения при стабилизации их ранее широко применявшимся Неозоном Д (N-фенил-β-нафтиламин). По-видимому, наличие в составе макрорадикалов пероксидных группировок предопределяет образование подобных структур в углеводородной части адсорбционного слоя полимерно-мономерных частиц со встроенными в него нафталиновыми звеньями диспергатора. Эти структуры создают защиту, препятствующую вхождению макрорадикалов в полярную часть адсорбционного слоя полимерно-мономерных частиц, предотвращая их влияние на коллоидную стабильность латексных частиц на стадии синтеза полимера и при хранении. Наличие в структуре антиоксиданта Неозона Д нафталиновых звеньев, поглощающих кислород и пероксидные соединения, образующиеся в процессе вулканизации каучука, определило его позицию как высокоэффективного стабилизатора каучуков и резин.

Ранее показано [2], что увеличение содержания звеньев диспергатора в коллоидной системе приводит к повышению растворимости эмульгатора в воде и к росту критической концентрации мицеллообразования эмульгатора. При синтезе латексов как на неионных, так и на анионных эмульгаторах это приводит к повышению степени ионизации (электрокинетического потенциала) и гидратации адсорбционного слоя полимерно-мономерных частиц и к повышению агрегативной стабильности латексов на стадии синтеза и температурной стабильности при отгонке мономеров.

Однако при этом увеличивается содержание бионеразлагаемых веществ в сточных водах при получении эмульсионных каучуков, что недопустимо. Эта проблема не решена при переходе от солевого метода выделения каучука к методам выделения с использованием катионных полиэлектролитов [19]. Кроме того, применение катионных полиэлектролитов может привести к изменению свойств получаемого полимера.

Ранее было показано быстрое падение интенсивности электропарамагнитного спектра введенного ингибитора при хранении полистирольного латекса и корреляция между наличием в латексе ингибитора радикальной полимеризации и агрегативной устойчивостью латекса [16]. Проведенное нами измерение электропарамагнитного спектра введенного в качестве ингибитора 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила в латекс сополимера стирола с акрилонитрилом сразу после синтеза подтвердило снижение интенсивности спектра электропарамагнитной метки, что может служить доказательством взаимодействия ингибиторов с макрорадикалами (рис. 6).

Следует отметить, что введение необходимого количества диспергатора в рецептуру полимеризации, способствуя обрыву макрорадикалов в объеме полимерно-мономерных частиц за счет реакций рекомбинации (о чем свидетельствует наблюдаемый на модельных системах рост молекулярной массы и дисперсности полимера), не предотвращает их накопления на стадии гелевого эффекта и на завершающей стадии полимеризации. Только совместное использование диспергаторов и ингибиторов радикальной полимеризации позволяет достичь требуемой полноты обрыва макрорадикалов, агрегативной устойчивости латексов и стабильности молекулярных параметров полученных полимеров.

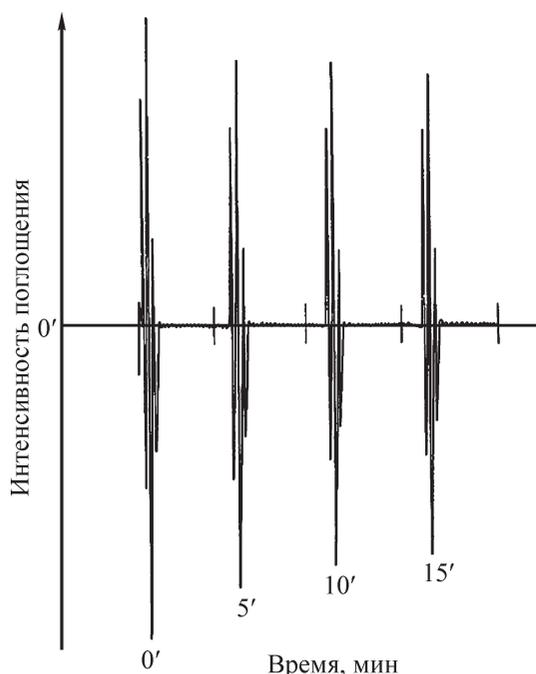


Рис. 6. Электропарамагнитный спектр 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида в латексе сополимера стирола с 15% акрилонитрила через 5, 10 и 15 мин после завершения полимеризации.

Выводы

На модельных системах при эмульсионной полимеризации виниловых мономеров на неионных эмульгаторах показано, что на стадии гель-эффекта и на завершающей стадии полимеризации внутри полимерно-мономерных частиц происходит накопление стабильных свободных макрорадикалов. Это позволило выдвинуть предположение, что одной из причин потери агрегативной устойчивости синтетических латексов является дестабилизирующее влияние макрорадикалов на структуру адсорбционного слоя полимерно-мономерных частиц. Потеря устойчивости латексных частиц приводит к их коагуляции и образованию геля. В дальнейшем в гелях, а также в латексах, стабилизированных диспергаторами или эмульгаторами, при хранении без ввода в латекс ингибиторов радикальной полимеризации происходит увеличение молекулярной массы и дисперсности полимера ввиду рекомбинации свободных макрорадикалов. Таким образом, для сохранения постоянства молекулярных параметров эмульсионных полимеров требуется ввод в латекс после завершения синтеза ингибитора радикальной полимеризации.

Влияние макрорадикалов на устойчивость латексных систем представляет большой интерес для понимания механизма радикальной полимеризации и требует дальнейших исследований.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье

Информация об авторах

Береснев Вадим Николаевич, к.х.н.

Крайник Илья Иванович, аспирант, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6088-3736>

Мишунин Сергей Владимирович, аспирант, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4511-1639>

Агибалова Людмила Викторовна, ст.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0436-9836>

Список литературы

- [1] Береснев В. Н., Крайник И. И., Баранец И. Б., Агибалова Л. В. Влияние диспергатора лейкоанола на агрегативную устойчивость синтетических латексов // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 7. С. 64–72 [Beresnev V. N., Krainnik I. I., Baranets I. B., Agibalova L. V. The Influence of leucanol on the aggregative stability of synthetic latexes // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 7. P. 1151–1158. <https://doi.org/10.1134/S1070427218070133>].
- [2] Крайник И. И., Береснев В. Н., Агибалова Л. В., Курова А. В. К вопросу о стабильности полимер-мономерных частиц синтетических латексов // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 10. С. 1449–1461 [Beresnev V. N., Krainnik I. I., Agibalova L. V., Kurova A. V. Stability of polymer–monomer particles of synthetic latexes // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 10. P. 1642–1653. <https://doi.org/10.1134/S1070427218100117>].
- [3] Nomura M. Radical transport modeling in emulsion polymerization // Emulsion polymerization. New York: Acad. press, 1982. P. 191–214. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(86\)90370-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(86)90370-8)
- [4] Mead R. N. Free-radical transport from latex particles // J. Appl. Polym. Sci. 1989. V. 38. P. 105–122. <https://doi.org/10.1002/app.1989.070380111>
- [5] Lacik I., Casey B. S. Desorbed free radicals in emulsion polymerizations: Effect of aqueous-phase spin trap // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 4065–4072. <https://doi.org/10.1021/ma00042a003>
- [6] Asua J. M. A New model for radical desorption in emulsion Polymerization // Macromolecules. 2003. V. 36. P. 6245–6251. <https://doi.org/10.1021/ma0345192>
- [7] Hernandez H. F., Tauer K. Radical desorption kinetics in emulsion polymerization. 1. Theory and simulation // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. P. 9795–9811. <https://doi.org/10.1021/ie800304t>
- [8] Ghielmi A., Cucatto D. Particle state dependent radical desorption and its effect on the kinetics of emulsion

- polymerization // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. P. 9049–9057. <https://doi.org/10.1021/ie403546y>
- [9] *Thickett S. C., Gilbert R. G.* Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms // *Polymer*. 2007. V. 48. P. 6965–6991. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.09.031>
- [10] *Hernandez H. F., Tauer K.* Radical desorption kinetics in emulsion polymerization. 2. Practical application // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. V. 48. P. 3023–3044. <https://doi.org/10.1021/ie800997x>
- [11] *Gao J., Penlidis A.* Mathematical modeling and computer simulator/database for emulsion polymerizations // *Progress Polym. Sci.* 2002. V. 27. P. 403–535. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00044-2](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00044-2)
- [12] *Nomura M., Suzuki K.* Emulsion polymerization of styrene with small particle size // *Polym. Particles*. 2005. V. 34. P. 1–128. <https://doi.org/10.1007/b100116>
- [13] *Маковецкая К. Н., Береснев В. Н., Смирнов Н. И.* Определение оптимальных условий эмульсионной полимеризации стирола // *ЖПХ*. 1970. Т. 43. № 1. С. 126–130.
- [14] *Папков В. Н., Гусев Ю. К., Ривин Э. М., Блинов Е. В.* Бутадиен-нитрильные каучуки. Синтез и свойства. Воронеж, 2014. С. 72–84.
- [15] *Грицкова И. А., Медведев С. С., Маргаритова М. Ф.* Полимеризация стирола в присутствии неионогенных эмульгаторов // *Коллоид. журн.* 1964. Т. 26. № 2. С. 168–173.
- [16] *Береснев В. Н., Фермор Н. А., Смирнов Н. И., Меджидов А. А., Розанцев Э. Г.* Особенности агрегативной устойчивости полистирольных латексов на неионных эмульгаторах // *ЖПХ*. 1970. Т. 43. № 6. С. 1325–1335.
- [17] *Береснев В. Н., Фермор Н. А., Смирнов Н. И.* Получение синтетических латексов с использованием в качестве эмульгаторов неионных поверхностно-активных веществ // *ЖПХ*. 1968. Т. 41. № 1. С. 160–167.
- [18] *Антоновский В. Л., Хурсан С. Л.* Физическая химия органических пероксидов. М.: Академкнига, 2003. С. 156–163.
-