

---

## НОВЫЕ КАТИОННЫЕ ЛАТЕКСЫ С ПОЛЫМИ ЧАСТИЦАМИ

*О.В. Сорочинская, В.Н. Павлюченко, О.Н. Примаченко, С.С. Иванчѐв*

СПб филиал Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Санкт-Петербург.

Полые полимерные сферы субмикронного размера, обладая способностью эффективно рассеивать свет, применяются в качестве белого пигмента в полимерных композициях. Латексная форма полых полимерных пигментов определяет их технологические и экологические преимущества. Разработан метод получения катионных латексов с полыми частицами, основанный на прямом синтезе, включающем принципиально новую последовательность реакций: синтез латекса (со)полимера винилбензилхлорида (ВБХ) – получение латекса с частицами ядро (полиВБХ) – оболочка (полиММА) – аминирование ВБХ – звеньев ядра. Определены условия проведения каждой реакции. Приведены физико – химические свойства полученных латексов.

*Ключевые слова:* полые полимерные пигменты<sup>к</sup>, катионные латексы с полыми частицами<sup>к</sup>, винилбензилхлорид<sup>к</sup>, свойства латексов<sup>н</sup>.

Submicron-sized hollow polymer spheres are effective light scattering materials and applied as white pigments for various polymer composition. A latex form of hollow polymer pigments defines technological and ecological merits the same. New method of the cationic hollow particle latexes preparation is developed. The method is based on the direct synthesis comprising a fundamentally new reaction sequence: a synthesis of vinyl benzylchloride (VBC) (co)polymer latex; core - shell latex preparation with poly VBC core and polyMMA shell; amination of the core VBC units. Conditions of the reactions are determined. Physical and chemical properties of the latexes prepared are presented.

*Key-words:* hollow polymer pigments, cationic hollow particle latexes, vinyl benzylchloride, latex preparation.

### Введение

Полые полимерные частицы субмикронного размера обладают уникальной способностью эффективно рассеивать свет. Это определяет их главную область применения в качестве белого пигмента. К настоящему времени разработано большое количество синтетических методов получения полых полимерных частиц без применения вспенивающих агентов. Большинство из них предполагает получение полых частиц в форме водного латекса. Водная форма полых полимерных пигментов предопределяет целесообразность их применения, прежде всего в водных технологиях, таких как производство бума-

ги (на стадии приготовления бумажной пульпы или при получении покрытий на бумаге), производство водно-дисперсионных красок, получение пигментированных покрытий на основе водных преполимеров. Полые полимерные пигменты имеют ряд преимуществ перед неорганическими аналогами:

- низкая плотность пигмента, сочетающаяся с высокой кроющей способностью,
- хорошая совместимость с полимерными связующими,
- высокие эксплуатационные характеристики получаемого покрытия (механическая прочность, глянец),

– экологические и технологические преимущества, обусловленные водно – дисперсионной природой пигмента.

В большинстве случаев получаемые полые частицы имеют отрицательный заряд, т.к. для синтеза латекса применяются анионные ПАВ, а в качестве ионизирующегося сомономера – ненасыщенная карбоновая кислота [1-4]. Однако существуют области применения, для которых использование анионных латексов нежелательно, либо вообще исключено. К ним относятся, например:

- производство бумажной пульпы,
- получение пигментированных покрытий

на основе терморезактивных связующих, отверждаемых в присутствии кислых катализаторов. Известен способ получения катионных полых латексов, при синтезе которых используется ионизирующийся сомономер – аминоакрилат [5]. Однако этот способ нельзя признать удовлетворительным из-за малого относительного объема полостей, образующихся при нейтрализации аминогрупп кислотами и большого количества образующегося коагулюма.

### Результаты и их обсуждение.

Ранее нами был разработан ряд способов получения катионных полых латексов, основанных на принципах перезарядки полых латексных частиц с отрицательным зарядом. Простейшим вариантом является перезарядка анионных латексов катионными ПАВ[6,7]. Другой вариант основан на использовании в качестве агента перезарядки катионной меламина - формальдегидной смолы [8,9]. При этом образование на частицах дополнительной меламиновой оболочки одновременно позволяет повысить термостабильность полых частиц до 170-190°C. Единственным недостатком методов перезарядки является малая устойчивость образующихся катионных латексов при хранении. Как правило, через 30 – 45 дней происходит коагуляция латекса. Поэтому их необходимо использовать через 1-2 недели, а лучше сразу после получения.

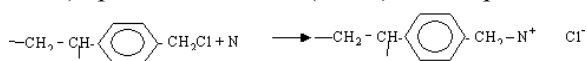
Для решения проблемы нами разработан прямой способ синтеза катионных латексов с полыми частицами, основанный на схеме, указанной выше, но при использовании принципиально новой последовательности реакций, ранее

не применявшейся при получении латексов с полыми частицами:

1. Получение затравочных частиц эмульсионной (со)полимеризацией винилбензилхлорида (ВБХ).

2. Получение частиц с морфологией “ядро – оболочка “ путём затравочной эмульсионной (со)полимеризации метилметакрилата (ММА) и других акриловых соединений в присутствии латекса, синтезированного на стадии 1.

3. Амнирование сополимера ядра (звеньев ВБХ) триметиламином (ТМА) или пиридином.



Стадию (1) проводили при единовременной загрузке всех компонентов в воду и последующей (со)полимеризации при 70°C. Следует отметить, что проведение процесса в присутствии обычных катионных ПАВ не позволяет получить коллоидно устойчивый латекс. Однако введение в реакционную систему винилбензилтриметиламмонийхлорида (ВБАХ) в качестве ионного сомономера обеспечивает осуществление процесса в режиме безэмульгаторной эмульсионной (со)полимеризации и образование стабильных латексов, приводящее к ионизации звеньев ВБХ, их гидратации, сильному набуханию ядра, расширению оболочки и образованию полости, заполненной водой. Синтез проводили при 70°C в течение 3 – 6 часов по следующей рецептуре (масс.части): ВБХ 49,5 – 99,5; метилметакрилат (ММА) 0 – 39,5; н – бутилакрилат (БА) 0 – 60; акрилонитрил (АН) 0 – 10; дивинилбензол (ДВБ) 0 – 0,5; инициатор 2,2'-азо-бис(2-амидинопропан)дигидрохлорид (V-50) – 1,5; ВБАХ – 2,0; вода – 800 – 900. Полученные латексы имели сухой остаток от 9,1 до 12,5%, среднечисловой диаметр частиц, в зависимости от состава мономерной смеси, от 125 до 456нм. Температура стеклования (T<sub>g</sub>) сополимера, в зависимости от его состава, варьировалась от 8 до 102°C.

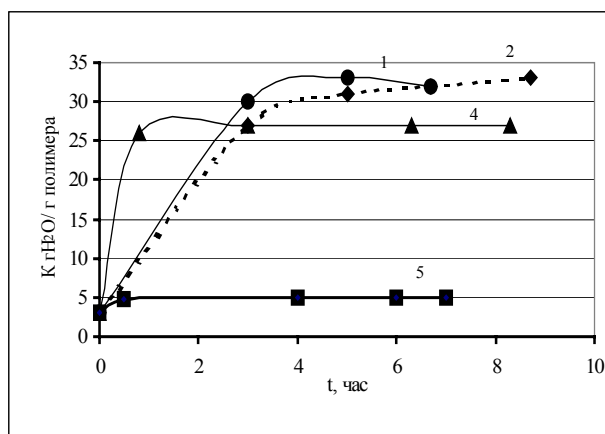
Стадию (2) проводили при 70°C в течение 6,5 часов при постепенном дозировании мономеров в затравочный латекс. Одновременно в реакционную смесь дозировали водный раствор, содержащий катионный ПАВ – триметилдодциламмонийхлорид (ТМДАХ) и инициатор V-50. Типичная рецептура (в масс.частях): затравочный латекс сополимера ВБХ/ БА/АН

вочный латекс сополимера ВВХ/ БА/АН 50:40:10 масс.ч. - 11,8; ММА – 8,1; этиленгликольдиметакрилат (ЭГДМ) -0,04; V-50 – 0,14; ТМДАХ - 0,079, вода – 27,6.

Для определения условий проведения аминирования (стадия 3) предварительно исследовали эту реакцию на частицах, не содержащих оболочки (латексы, полученные на стадии 1), оценивая способность аминированных частиц гидратироваться. На рис. 1 приведены данные по степени гидратации частиц сополимера ВВХ/ БА/АН (50:40:10 масс.% ) в зависимости от температуры, продолжительности реакции и типа аминирующего агента. В случае ТМА максимальная величина гидратации достигается менее чем через 1 час, тогда как в присутствии пиридина аналогичный результат даже при 100°C или выше возможен только через 3-4 часа. Следует, однако, отметить температурные ограничения при использовании ТМА, связанные, по-видимому, с протеканием побочных процессов [10,11], которые при 100°C, судя по низким значениям степени гидратации аминированных частиц, являются преобладающими. Поэтому ТМА не следует применять при температурах выше 70°C, т.е. при аминировании частиц, полученных на стадии 2, их оболочка должна быть сформирована из полимера с  $T_g$  около 70°C или ниже. При аминировании звеньев ВВХ пириди-

ном полимер оболочки может иметь  $T_g > 100^\circ\text{C}$ . На характер реакции влияет также природа (со)полимера ВВХ. Так, повышение  $T_g$  сополимера за счёт уменьшения содержания звеньев БА приводит, при прочих равных условиях, или даже при повышении содержания звеньев ВВХ к снижению предельной степени гидратации до 3,9 гН<sub>2</sub>О/г полимера.

В связи с изложенным при проведении аминирования частиц, оболочка которых сформирована из полиметилметакрилата, в качестве аминирующего агента использовали пиридин, а сополимер ядра состава ВВХ/ БА/АН 50:40:10 масс.% имел  $T_g$  менее 20°C. В результате аминирования латекса с частицами ядро-оболочка, полученного по выше указанной рецептуре, пиридином при 100°C в течение 2 часов, синтезирован латекс с содержанием сухого вещества 15%, общим диаметром частиц 250 нм, относительным объѳмом полости 0,80,  $\zeta$ - потенциалом латексных частиц +42мв. На рис. 2 приведены электронные микрофотографии полых латексных частиц. Полученные частицы имеют высокое значение относительного объѳма полости при значительной положительной величине  $\zeta$ - потенциала, которая обусловлена механизмом протекающих реакций (образование аммониевых ионных групп) и катионной природой используемых ПАВ и инициатора.



**Рис. 1** Изменение степени гидратации латексных частиц ядра состава ВВХ/ БА/АН (50:40:10 масс.%) в процессе аминирования при мольном соотношении амин: звенья ВВХ=2,0

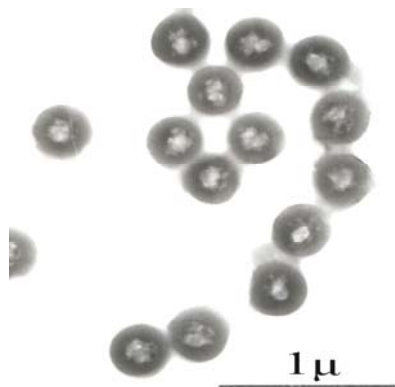
- Кривая 1 – пиридин, 120 °C  
 2 – пиридин, 100 °C  
 3 – пиридин, 70 °C  
 4 – ТМА, 70 °C  
 5 – ТМА, 100 °C

### Экспериментальная часть

Реагенты АН, ММА, БА, БМА после очистки вакуумной перегонкой имели характеристики, соответствующие литературным данным [12]. ВВХ и V-50, предоставленные фирмой ACROS ORGANICS, ЭГДМ, ДВБ, ТМДАХ фирмы Fluka. Пиридин фирмы Merck дополнительной очистке не подвергали. Водный раствор ТМА соответствовал ТУ 6-09-11-2021-87. ВВХ синтезировали по методике [13]. Синтез латексов проводили в стеклянном реакторе, снабженном обратным холодильником, мешалкой, штуцерами для подачи азота, мономерной и водной фазы. Аминирование проводили в запаянных ампулах.

Сухой остаток определяли путем инфракрасной сушки образцов до постоянного веса.

Гидратацию латексных частиц рассчитывали из вискозиметрических данных по уравнению Ванда [14].



**Рис. 2** Электронная микрофотография катионных полых частиц.

Размер частиц определяли методом электронной микроскопии и из спектров мутности [15].

$\zeta$ - потенциал измеряли методом макроэлектрофореза [16].

### Выводы

1. Разработан принципиально новый метод синтеза катионных латексов с полыми частицами, основанный на последовательности реакций: (1) синтез затравочного латекса (со)полимера ВБХ; (2) получение частиц с морфологией ядро (сополимер ВБХ) – оболочка (полиММА); (3) аминирование ВБХ – звеньев ядра;

2. Определены условия проведения каждой стадии процесса. Установлено, что стадию (1) необходимо проводить в режиме безэмульгаторной полимеризации в присутствии ионогенного мономера (ВБАХ). Стадию (2) следует проводить по полунепрерывной технологии, дозируя в затравочный латекс все компоненты. Температурные условия стадии (3) определяются типом аминирующего агента и  $T_g$  полимера оболочки.

### Литература

1. Павлюченко В.Н. // Высоком.соед. Серия С. 2004. Т. 46. №12. С. 2140-2171.
2. Пат. WO 98/39372 A1 PCT, МКИ<sup>5</sup> 08 F 285/00, 265/06, 2/22. Method for the preparation of hollow polymer particle latex.
3. Pavlyuchenko V.N., Sorochinskaya O.V., Primachenko O.N., Ivanchev S.S. // Macromol. Symp. Polymer Chemistry Reaction and Processes. Paris, 2004. P. 213-226.
4. Pavlyuchenko V.N., Sorochinskaya O.V., Ivanchev S.S., Klubin V.V., Kreichman G.S., Budtov V.P., Skrifars M.,

Halme E., Koskinen J. // J. Polym. Sci. Part. A Polym. Chem, 2001. V. 39. P. 1435 – 1449.

5. Пат. 4469825 European, МКИ<sup>5</sup> C 08F 212/08. Sequential heteropolymer dispersion and a particulate material obtainable therefrom useful in coating composition as an opasifying agent.
6. Пат. WO 00/68310 A1 PCT, МКИ<sup>5</sup>, C08L 9/08, 33/12, C09D 109/08, 133/12. Latex composition for antistatic coatings and process for preparation thereof.
7. Primachenko O.N., Sorochinskaya O.V., Pavlyuchenko V.N., Ivanchev S.S., Skrifars M., Koskinen J., Karna T., Laamanen H. // R. J. Appl. Chem. 2002. V. 75. N. 10. P. 1705 – 1708.
8. Пат. WO 01/60510 A1 PCT, МКИ<sup>5</sup>, BOIJ 13/02. Process for making cationic hollow particle latex and a composition obtainable therefrom useful for coating and/or impregnating.
9. Pavlyuchenko V.N., Primachenko O.N., Sorochinskaya O.V., Byrdina N.H., Ivanchev S.S., Skrifars M. // J. Polym. Sci. Pat A: Polym. Chem. 2004. V. 42. P. 2225 – 2234.
10. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия. 1988. Т.1. С.280 .
11. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1972. Т.1., С.167.
12. Вацулик П.В. Химия полимеров. Т.1. М.: ИЛ, 1960. 738с.
13. Патент Великобритании 807488 BO1d. CO7d. CO8f. D21h. Water – soluble polymeric compositions containing polymerized vinylbenzyl quaternary ammonium compounds.
14. Кройт Г.Р. Наука о коллоидах. М.: ИЛ. 1955, С.479.
15. Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.Н. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Из-во Саратов.ун-та, 1977. 177 с.
16. Нейман Р.Э. Практикум по коллоидной химии. М.: Высшая школа, 1972, С.75.