



УКРАЇНА

(19) UA (11) 61948 (13) C2

(51) 7 C08F2/22, C08F2/44, C07C409/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ЛАТЕКСНОГО ПОЛІМЕРУ "ЯДРО-ОБОЛОНКА"

1

2

(21) 99105890

(22) 28 10 1999

(24) 15 12 2003

(46) 15 12 2003, Бюл. № 12, 2003 р.

(72) Воронов Станіслав Андрійович, Токарев Віктор Сергійович, Дацюк Віталій Володимирович, Троценко Світлана Євгенівна, Адлер Ханс-Юрген, DE, Піх Андрій Зорянович, Пушке Карстен, DE
(73) ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

(56) EP 0348565 A1, 03 01 1990

US 4876313, 24 10 1989

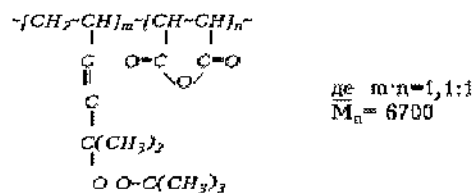
US 4115474, 19 09 1978

US 4118554, 03 10 1978

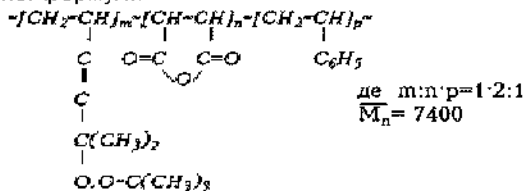
US 4543383, 24 09 1985

(57) 1 Спосіб одержання латексного полімеру «ядро-оболонка» шляхом послідовних емульсійних полімеризацій полімерів «ядра» та «оболонки», який відрізняється тим, що полімер «ядра» додатково модифікують додаванням водно-лужного розчину поверхнево-активних поліфункціональних пероксидів в кількості 2-10 % від маси полімеру «ядра» і витримкою при 70-90°C протягом 6-12 годин при перемішуванні.

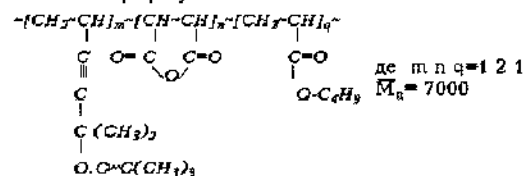
2 Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що як поверхнево-активні поліфункціональні пероксиди використовують співполімер пероксидного мономеру, наприклад 5-трет-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-ину з малеїновим ангідридом загальної формули



або з малеїновим ангідридом та стиролом загальної формули



або з малеїновим ангідридом та н-бутилакрилатом загальної формули



3 Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що емульсійну полімеризацію полімеру «оболонки» здійснюють в присутності редокс-системи

Винахід стосується одержання органічних високомолекулярних сполук, зокрема латексних полімерів «ядро-оболонка», які можуть використовуватися для створення латексних плівкоутворювачів, вододисперсійних фарб, ґрун-товок, клеїв, для підвищення ударної міцності жорстких полімерів, тощо.

Формування латексних полімерів «ядро-оболонка» шляхом постадійної емульсійної полімеризації дозволяє одержувати латексні частинки, які не подібні ні на співполімери даних пар мономерів, ні на механічні суміші латексів [S. Lee and Alfred Rudin, Control of Core-Shell Latex Morphology - Am. Chem. Society, 1992 - Chapter 15, - p. 234-254].

Відомий спосіб одержання латексного полімеру «ядро-оболонка» шляхом емульсійної мультистадійної полімеризації, яка включає стадію одержання латексного полімеру «ядра» на основі полібутилакрилату, поліметилметакрилату та поліметакрилової кислоти, а також стадію формування оболонки з таких мономерів: метилметакрилат та метакрилова кислота з використанням сполук класу меркаптанів, в якості агента передачі ланцюга [European Patent Application 0 348 565, МПК C08L57/00, Опубл. 29 06 1988, 38р.]

Однак, даним способом одержують латексні частинки «ядро-оболонка», в яких полімери «ядра» і «оболонки» мають лише фізичну взаємодію між двома полімерними фазами. Це понижує стійкість

(13) C2

(11) 61948

(19) UA

латексів до дві розчинників таких, як ізопропіловий спирт, етилцеллозоль, ацетон та до дві електролітів - CaCl_2 , що ускладнює використання даних полімерів у друкарських фарбах.

Відомий спосіб одержання латексного полімеру "ядро-оболонка" шляхом послідовних емульсійних полімеризацій полімерів "ядра" та "оболонки". Він включає стадію синтезу структурованого полімеру "ядра", яке містить одну або більше функціональні групи, стадію формування "оболонки" і прищеплення полімеру "оболонки" до полімеру "ядра" [US Patent 4 876 313 Grafted Core-Shell Polymer Compositions Using Polyfunctional Compounds МПК C08F265/06 Опубл. 24.10.1989 - 20р].

Однак, в даному способі на стадії полімеризації оболонки використовують водорозчинний ініціатор (персульфат амонію або калію), що призводить до гомогенної нуклеації на початковому етапі стадії формування "оболонки", і як наслідок, до утворення значних кількостей гомополімеру на цій стадії і, відповідно, для формування щільної "оболонки" використовують великі кількості мономеру "оболонки" (співвідношення полімерів "ядра" до "оболонки" становлять від 40-60% мас до 10-90% мас). Крім цього, в даному способі використовують лише акрилатні мономери та їх суміші, для полімеризації "ядра". Оскільки полімери "ядра" та "оболонки" хімічно зв'язуються між собою за допомогою структуруючих агентів, утворені латексні полімери не розчиняються у розчинниках, що обмежує можливості їх застосування. Використання для хімічного прищеплення полімеру "оболонки" до полімеру "ядра" структуруючих агентів знижує агрегативної стабільності латексів, зокрема до дві розчинників та електролітів.

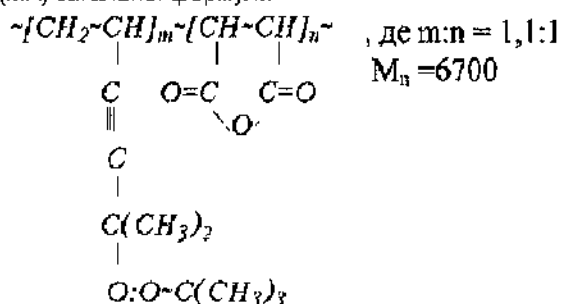
В основу винаходу поставлено задачу створити спосіб одержання латексного полімеру "ядро-оболонка", в якому шляхом модифікації поверхні полімеру "ядра" поверхнево-активними поліфункціональними пероксидами утворювалися б реакційноздатні адсорбційні шари, які забезпечували б поверхневе прищеплення одного, двох або більше полімерів різної природи без використання структуруючих агентів, що дало б можливість ініціювати полімеризацію мономеру "оболонки" з поверхні полімеру "ядра", а також локалізувати формування полімеру "оболонки" на поверхні "ядра" і, таким чином, одержувати латексні полімери заданої структури з комплексом очікуваних експлуатаційних характеристик, зокрема здатності розчинятися в органічних розчинниках, утворення щільної "оболонки" з меншою кількістю мономерів, підвищення агрегативної стабільності за рахунок використання поверхнево-активних поліфункціональних пероксидів.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі одержання латексного полімеру "ядро-оболонка" шляхом послідовних емульсійних полімеризацій полімерів "ядра" та "оболонки", згідно винаходу, полімер "ядра" додатково модифікують додаванням водно-пужного розчину поверхнево-активного поліфункціонального пероксиду в кількості 2-10% від маси полімеру "ядра" і витримкою при 70-90°C протягом 6-12 год при перемішуванні.

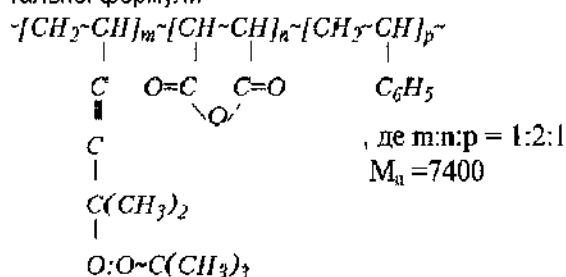
Модифікація поверхні полімеру "ядра" в за-

значених умовах здійснюється за рахунок адсорбції з подальшим хімічним прищепленням макроланцюгів поверхнево-активних поліфункціональних пероксидів з утворенням реакційноздатних адсорбційних шарів для подальшої поверхнево-ініційованої співполімеризації і одержання прищеплених полімерів "оболонки" до поверхні "ядра". Умови проведення модифікації визначаються термічним розкладом пероксидних груп поверхнево-активних поліфункціональних пероксидів. Це дозволяє одержувати латексні частинки полімеру "ядра" з імобілізованими на його поверхні макроланцюгами поверхнево-активних поліфункціональних пероксидів.

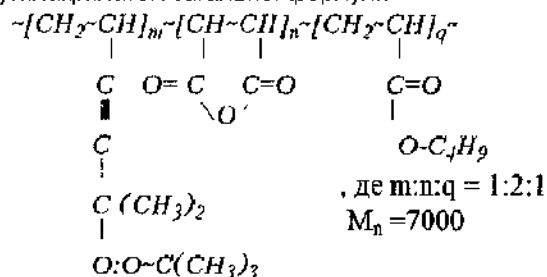
Доцільно як поверхнево-активні поліфункціональні пероксиди використовувати співполімер пероксидного мономеру (ПМ) 5-третбутилпероксид-5-метил-1-гексен-3-ину з малеїновим ангідридом (МА) загальної формули



або з малеїновим ангідридом та стиролом загальної формули



або з малеїновим ангідридом та н-бутилакрилатом загальної формули



Це дозволить підвищити агрегативну стабільність латексних систем до дві розчинників та електролітів, їх морозостійкість та активувати поверхню полімеру "ядра", що дасть можливість проводити формування "оболонки" шляхом ініціювання полімеризації за рахунок розкладу пероксидних груп поверхнево-активних поліфункціональних пероксидів, імобілізованих на поверхні полімеру "ядра".

Доцільно на стадії полімеризації оболонки використовувати редокс систему для ініціювання

розкладу пероксидних груп поверхнево-активних поліфункціональних пероксидів, іммобілізованих на поверхні полімеру «ядра». Це дозволить суттєво знизити температуру полімеризації оболонки із 70-90°C до 30-50°C.

Для одержання латексного полімеру "ядро-оболонка" були використані мономері стирол (MERCK), метилметакрилат (Aldrich), метакрилова кислота (Aldrich), н-бутилакрилат (Aldrich), винілацетат (Aldrich) очищені вакуумною перегонкою і їх фізико-хімічні константи співпадали з літературними. Сухий залишок латексів визначали гравіметрично, рН латексів вимірювали іономіром 1-130, діаметр латексних частинок - зетасайзером MALVERN-3000, в'язкість - реовісметром, поверхневий натяг - тензіометром KRUSZ згідно інструкції до використання приладів.

Латексні плівки отримували методом наливу і їх товщина складала 0,3-0,7 мм. Адгезію плівок до скла визначали за методом решітчатих надрізів, твердість вимірювали за допомогою твердоміру ТМ-3.

Суть винаходу пояснюється прикладами.

Приклад 1

Стадія 1 синтез полімеру "ядра". До скляного реактора об'ємом 1 л завантажують водний розчин емульгатору (табл 1), вмикають перемішування. Через 10 хв додають мономерну суміш 1 (табл 1). Реакційну суміш витримують протягом 35 хв після чого нагрівають до 61°C. До реактора вносять розчин ініціатора. При перемішуванні реакційну суміш витримують протягом 8 год.

Стадія 2, модифікація поверхні полімеру "ядра" поверхнево-активними поліфункціональними пероксидами. До реакційної суміші зі стадії 1 додають водно-лужний розчин поверхнево-активного поліфункціонального пероксиду ПМ-МА (табл 1). При перемішуванні реакційну суміш витримують протягом 20 хв після чого температуру в реакторі піднімають до 70°C і підтримують в реакторі при постійному перемішуванні протягом 12 год, після чого реактор охолоджують до температури 25°C.

Стадія 3 формування полімерної "оболонки" на поверхні полімеру "ядра". До реакційної суміші зі стадії 2 додають мономерну суміш 2 (табл 1), емульгують при постійному перемішуванні протягом 20 хв після чого температуру піднімають до 90°C і витримують протягом 6 год.

Таблиця 1

№	Компоненти	Кількість, г
1	Розчин емульгатору	
1 1	H ₂ O, дистильована	500,0
1 2	Емульгатор DOWFAX 2A1	10,0
2	Мономерна суміш 1	
2 1	Стирол	325,0
2 2	метакрилова кислота	32,5
3	Розчин ініціатора	
3 1	H ₂ O, дистильована	15,0
3 2	персульфат амонію	1,5
4	Водно-лужний розчин поверхнево-активного поліфункціонального пероксиду	

4 1	H ₂ O, дистильована	210,0
4 2	пероксид ПМ МА	17,9
4 3	гідроксид калію	3,4
5	Мономерна суміш 2	
5 1	н-бутилакрилат	97,5
5 2	метакрилова кислота	9,7

Одержана дисперсія латексного полімеру "ядро-оболонка" і плівки з неї мали такі фізико-хімічні характеристики (табл 2).

Таблиця 2

№	Характеристики дисперсії латексного полімеру	
1	Сухий залишок (m), %	37,48
2	pH	9,5
3	Густина (ρ), г/см ³	1,02
4	Діаметр частинок (D ₄), нм	182
5	Поріг швидкої коагуляції (C _{пшк}) моль/л CaCl ₂	0,12
6	Морозостійкість T _{агрегації} , К	265
7	T _{коагуляції} , К	258
8	В'язкість (ν), мПа·сек	59,2
9	Поверхневий натяг (σ), мН/м ²	40,4
	Характеристики плівок	
1	Адгезія (A), бали	0
2	Твердість (H _M), %	57,0
3	Водостійкість (B), %	1,9

Приклади 2,3

В прикладах 2, 3 латексний полімер "ядро-оболонка" синтезують аналогічно описаному в прикладі 1, з однією відмінністю використовували різні кількості водно-лужного розчину поверхнево-активного поліфункціонального пероксиду (ПМ-МА) (табл 3).

Приклад 4

В прикладі 4 латексний полімер "ядро-оболонка" синтезують аналогічно описаному в прикладі 1, з однією відмінністю прищеплення поверхнево-активного поліфункціонального пероксиду (ПМ-МА) проводили при температурі 90°C (табл 3).

Приклад 5

В прикладі 5 латексний полімер "ядро-оболонка" синтезують аналогічно описаному в прикладі 1, з однією відмінністю прищеплення поверхнево-активного поліфункціонального пероксиду проводили протягом 6 год (табл 3).

Приклади 6-8

В прикладах 6-8 латексний полімер "ядро-оболонка" синтезують аналогічно описаному в прикладі 1, з відмінністю при синтезі оболонки.

Стадія 3 формування полімерної "оболонки" на поверхні полімеру "ядра".

До реакційної суміші зі стадії 2 додають мономерну суміш 2, емульгують при постійному перемішуванні протягом 30 хв, після чого до реактору вносять розчин редокс-системи. Температуру реакції піднімають до 30°C. Реакційну суміш витримують при постійній температурі і перемішуванні протягом 4 год (табл 3).

Приклад 9

В прикладі 9 латексний полімер "ядро-

оболонка" синтезується аналогічно описаному в прикладі 1, з відмінністю при синтезі 3 стадії

Стадія 3 формування полімерної "оболонки" на поверхні полімеру "ядра"

До реакційної суміші зі стадії 2 додають мономерну суміш 2, емульгують при постійному перемішуванні протягом 30хв, після чого до реактору вносять розчин редокс системи і температура реакції піднімають до 50°C. Реакційну суміш витримують при постійній температурі і перемішуванні протягом 4 год (табл 3)

Приклад 10,11

В прикладах 10, 11 латексний полімер "ядро-оболонка" синтезують аналогічно описаному в прикладі 1, з відмінністю проводили прищеплення поверхнево-активного поліфункціонального пероксиду Пм-Ма-Ст (приклад 10, табл 3) та поверхнево-активного поліфункціонального пероксиду Пм-Ма-БА (приклад 11, табл 3)

Приклад 12

В прикладі 12 латексний полімер "ядро-оболонка" синтезують аналогічно описаному в прикладі 1, з відмінністю як полімер "ядра" використовували поліметилметакрилат (табл 3)

Приклад 13

В прикладі 12 латексний полімер "ядро-оболонка" синтезують аналогічно описаному в прикладі 1, з відмінністю як полімер "оболонки" використовували полівінілацетат (табл 3)

Приклад 14

В прикладі 14 латексний полімер "ядро-оболонка" синтезують аналогічно описаному в прикладі 1, з відмінністю як полімер оболонки використовували полібутадієн (табл 3)

Приклад 15

В прикладі 15 латексний полімер "ядро-оболонка" синтезують аналогічно описаному в прикладі 1, з відмінністю як полімер ядра використовували полівінілхлорид, промисловий латекс, виробництва "Концерн Оріана", напівпродукт виробництва емульсійного полівінілхлориду марки ЕП-86 (табл 3)

Приклад 16

В прикладі 16 латексний полімер "ядро-оболонка" синтезують згідно прототипу

Одержані дисперсії латексних полімерів "ядро-оболонка" і плівки з них мали такі фізико-хімічні характеристики (табл 4)

Таблиця 3

№	Компонент	пр 2	пр 3	пр 4	пр 5	пр 6	пр 7	пр 8	пр 9	пр 10	пр 11	пр 12	пр 13	пр 14	пр 15
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	Розчин емульгатору														
1.1	H ₂ O, дистильована	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0
1.2	Емульгатор DOWI AX 2A1	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
2	Мономерна суміш 1:														
2.1	Стирол	325,0	325,0	325,0	325,0	325,0	325,0	325,0	325,0	325,0	325,0	-	325,0	325,0	
2.1.а	Метилметакрилат											325,0		32,5	
2.2	метакрилова кислота	32,5	32,5	32,5	32,5	32,5	32,5	32,5	32,5	32,5	32,5	32,5	32,5		
3	Розчин ініціатора:													1,5	0
3.1	H ₂ O, дистильована	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15
3.2	персульфат амонію	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	
4	Латекс Полівінілхлориду														900
5	Водяно-азотний розчин поверхнево-активного поліфункціонального пероксиду														
5.1	H ₂ O, дистильована	336,0	78,8	210,0	210,0	210,0	210,0	210,0	210,0	210,0	210,0	210,0	210,0	336,0	336,0
5.2	пероксид ПМ МА	28,6	10,7	17,9	17,9	17,9	17,9	17,9	17,9			17,9	17,9	28,6	28,6
5.2.а	пероксид ПМ-МА-Ст	-	-	-						17,9					
5.2.б	пероксид ПМ МА-БА	-	-	-						17,9					
5.3	гідроксид кальцію	5,4	2,0	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	5,4	5,4
6	Мономерна суміш 2:														
6.1	іс-бутилметакрилат	97,5	97,5	97,5	97,5	97,5	36,1	216,7	97,5	97,5	97,5	97,5			97,5
6.2	винілацетат												97,5		
6.3	бутадієн													97,5	
6.4	метакрилова кислота	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7	3,6	21,7	9,7	9,7	9,7	9,7		9,7	9,7
7	Розчин редокс-системи:														
7.1	роугалл					1,2	1,2	1,2	1,2						1,2
7.2	трилон Б					0,2	0,2	0,2	0,2						0,2
7.3	FeSO ₄ · 7H ₂ O					0,2	0,2	0,2	0,2						0,2
7.4	H ₂ O дистильована					12,4	12,4	12,4	12,4						12,4

Таблиця 4

№	Характеристики дисперсії латексного полімеру	Пр 2	Пр 3	Пр 4	Пр 5	Пр 6	Пр 7	Пр 8	Пр 9	Пр 10	Пр 11	Пр 12	Пр 13	Пр 14	Пр 15	Пр 16
1	Сухий залишок (m), %	40,1	39,9	40,1	39,1	40,0	39,3	40,1	39,9	40,5	39,0	40,1	39,4	40,2	43,4	42,6
2	pH	9,1	9,6	9,2	10,5	9,7	10,5	9,8	10,2	9,3	9,9	10,1	10,0	9,1	9,8	11,6
3	ГУСТИНА (R), г/см ³	1,03	1,03	1,03	1,02	1,01	1,03	1,09	1,09	1,06	1,03	1,01	1,03	1,01	1,03	1,33
4	Діаметр частинок (D ₁), нм	195	201	209	215	220	221	224	182	186	196	202	205	198	230	175
5	Поріт індивідуї коагуляції (С _{пінк}), моль/л СаСl ₂	0,14	0,15	0,17	0,15	0,18	0,12	0,13	0,19	0,11	0,10	0,16	0,10	0,10	0,07	0,01
6	Морозостійкість Т _{згортання} К	266	266	266	266	266	266	266	266	266	266	266	266	-	271	271
7	Т _{коагуляції} К	257	257	257	257	257	257	257	257	257	257	257	257	-	266	264
8	В'язкість (η), мПа·сек	58,2	58,0	57,2	57,1	56,4	56,0	55,1	55,9	56,2	57,1	58,0	58,3	54,9	56,2	52,0
9	Поверхневий натяг (σ), мН/м ²	39,1	39,0	41,7	42,6	46,2	45,7	45,7	42,4	41,7	40,6	40,0	42,1	45,6	41,8	49,1
Характеристики плівки																
1	Адгезія (А), бали	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	2	0	0
2	Твердість (Н _М), %	60,0	61,0	61,5	62,1	62,0	61,2	60,2	59,2	58,1	58,5	59,0	-	-	62,0	22,1
3	Водостійкість (В), %	2,1	2,5	2,0	2,1	2,5	2,2	2,6	2,6	2,2	2,5	2,7	2,5	1,8	1,8	7,2