

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ МИЦЕЛЛЯРНОГО ЭТАПА ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

I. ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ НАСЫЩЕННОСТИ МИЦЕЛЛ ХЛОРОПРЕНОМ НА МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС И СТРУКТУРУ ПОЛИХЛОРОПРЕНА

Э. Л. ШАКАРЯН, Л. Г. МЕЛКОНЯН и Р. В. БАГДАСАРЯН

Всесоюзный научно-исследовательский институт полимерных продуктов

Поступило 21 IX 1968

Показано, что степень полимеризации (P) полихлоропрена, полученного в отсутствии мономерной фазы, прямо пропорциональна квадрату концентрации мономера в слое эмульгатора (C_m), т. е. $P = KC_m^2$. Структура полихлоропрена, синтезированного при 100% насыщении мицелл мономером, более регулярна и полимер обладает высокой степенью кристалличности по сравнению с образцами, полученными с 75 и 50%-ным насыщением мицелл хлоропреном. Полученные данные согласуются с предположением о том, что в слое эмульгатора молекулы мономера ориентированы друг относительно друга, поэтому активация мономера и рост цепи осуществляются преимущественно коллективным актом.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 14.

По современным представлениям, эмульсионная полимеризация протекает по трем этапам: 1) мицеллярный (начальный) — период до исчезновения мицелл эмульгатора в системе, 2) стационарный — от начала исчезновения мицелл до начала исчезновения мономерной фазы (капель мономера) и 3) конечный этап — от момента исчезновения мономерной фазы до полного превращения мономера в полимер.

Закономерности протекания полимеризационных процессов на указанных этапах значительно отличаются. Изучение топохимических и кинетических особенностей мицеллярного этапа занимает особо важное место в установлении закономерностей регулирования процессов формирования макромолекул полимеров и латексных продуктов. Мицеллы селективно растворяют мономер и другие маслорастворимые компоненты системы. Число полученных полимерных частиц, их размеры, скорость и степень полимеризации зависят от количества мицелл в системе. Несмотря на это, в настоящее время закономерности мицеллярного этапа полимеризации изучены весьма недостаточно. По современным представлениям [1—5], мицеллы эмульгатора составляют основную зону образования полимерных частиц. Предполагается [3], что свободный радикал может взаимодействовать с солюбилизированным мономером значительно легче, чем с одиночной молекулой мономера. В системе, составленной по обычно применяемым рецептам, приблизительно из 1000 мицелл образуется одна частица. При этом через слой эмульгатора значительное количество мономера диффундирует во внутрь полимерной частицы (в случаях, когда мономер растворим в своем полимере) и в результате образуется полимерно-мономерная (ПМ) частица. По данным Харкиса [3], на всех этапах отношение мономер/полимер в ПМ частицах сильно зависит от начальной кон-

ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ԳՈՂԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՄԻՑԵԼԱՅԻՆ ԷՏԱՊԻ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Ի. ՄԻՑԵԼՆԵՐԻ ՔՈՐԱԳՐԵՆՈՎ ՀԱԳԵՑՎԱԾՈՒԹՅԱՆ ԱՋԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԳՈՂԻՔՈՐԱԳՐԵՆԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԿՇՈՒ ԵՎ ԿԱՌՈՒԹՎԱԾՔԻ ՎՐԱ

Է. Լ. ՇԱՔԱՐՅԱՆ, Լ. Գ. ՄԵԼԻՔՈՆՅԱՆ և Ռ. Վ. ԲԱՂԴԱՍԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցույց է տրված, որ քլորապրենի պոլիմերացման աստիճանի միջին արժեքն ուղիղ համեմատական է մոնոմերի էմուլգատորի շերտում եղած կոնցենտրացիայի քառակուսուն, և թե պոլիմերացումը կատարվում է մոնոմերային ֆազի բացակայության պայմաններում: Էմուլգատորի շերտը մոնոմերով 100%-ով հագեցված լինելու պայմաններում ստացված պոլիքլորապրենի կառուցվածքն ավելի կարգավորված է և պոլիմերն առնի բյուրեղացման բարձր աստիճան, համեմատած էմուլգատորի շերտը քլորապրենով 75 և 50%-ով հագեցվածության դեպքում ստացված նմուշների հետ:

Հետազոտության տվյալները համընկնում են այն ենթադրության հետ, ըստ որի էմուլգատորի շերտում մոնոմերի մոլեկուլները փոխադարձաբար կողմնորոշված են, այդ պատճառով էլ մոնոմերի ակտիվացիան և շղթայի աճը տեղի է ունենում կոլեկտիվ ակտով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. D. Harkins, J. Chem. Phys., 13, 381 (1945); 14, 47 (1946); W. D. Harkins, R. W. Mattoon, M. L. Corrin, J. Colloid. Sci., 1, 105 (1946); J. Am. Chem. Soc., 68, 220 (1946).
2. А. И. Юрженко, ЖФХ, 19, 1952 (1945); ЖОХ, 16, 1171 (1946); А. И. Юрженко М. Колечкова, ДАН СССР, 47, 254 (1945).
3. W. D. Harkins, J. Polym. Sci., 5, 217 (1950); J. Am. Chem. Soc., 69, 1428 (1947).
4. W. V. Smith, R. H. Ewart, J. Chem. Phys., 16, 592 (1948).
5. W. V. Smith, J. Am. Chem. Soc., 70, 3695 (1948).
6. С. С. Медведев, П. М. Хомиковский, А. П. Шейнкер, Е. В. Заболотская, Г. Д. Бережной, Проблемы физ. химии, вып. 1, стр. 5. 1958, Госхимиздат; С. С. Медведев, Симпозиум по кинетике и механизму образования и превращения макромолекул, Ереван, 1966.
7. Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 19, 338 (1966).
8. Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 21, 187 (1968).
9. Л. Е. Перегудова, С. С. Ваюцкий, Колл. ж., 10, 309 (1948).
10. Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, А. В. Геворкян, Арм. хим. ж., 19, 245 (1966).
11. К. В. Нельсон, Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках. Изд. „Химия“, Москва—Ленинград, 1965; J. T. Maynard, W. E. Mochel, J. Polym. Sci., 13, 235 (1954).
12. В. Н. Никитин, Н. В. Михайлова, Л. В. Волкова, Ю. Г. Баклачина, Высокомо-мол. соед., 1, 1094 (1959).
13. К. А. Асланян, В. Н. Никитин, Изв. АН АрмССР, „Физика“, 4, 40 (1969).

Принимая, что величина X прямо пропорциональна C_m (при постоянных значениях остальных параметров полимеризации), для P получим:

$$P = KC_m^2. \quad (3)$$

С целью экспериментальной проверки уравнения (3) для мицеллярного этапа были проведены серии опытов по полимеризации хлоропрена в эмульсии в отсутствие капель мономера. При этом мы исходили из предположения о том, что в мицеллах и слоях эмульгатора на ПМ частицах механизм элементарных актов идентичен.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Полимеризация проводилась при 40° в среде воздуха; эмульгаторы — додецилсульфат натрия — 6% и алкилсульфонат натрия — 4% от вод. фазы; инициатор — персульфат калия — 0,2% от вод. фазы; хлоропрен брался в количествах, не превышающих коллоидной (сопряженной) растворимости его в растворе эмульгатора с целью проведения процесса в отсутствие капель мономера.

Исходные вещества: двойной ректификат хлоропрена, полученного на Ереванском химкомбинате им. С. М. Кирова, повторно ректифицировался в присутствии ингибитора окисления (2,4,6-три-*трет*-бутилфенола — П-23). Физико-химические показатели используемого хлоропрена: d_{20}^{20} 0,9583; n_D^{20} 1,4583; t_k $59,4^\circ$. Эмульгаторы: додецилсульфат натрия марки «дюпонол WA» и алкилсульфонат натрия среднего состава $C_{15}H_{31}SO_3Na$ (E-30). Персульфат калия марки „х. ч.“ предварительно перекристаллизовывался. Дисперсионная среда: вода-дистиллят. Полимер стабилизировался ингибитором (П-23), выделялся методом вымораживания и высушивался при комнатной температуре и остаточном давлении 100 мм рт. ст.

Сопряженная растворимость хлоропрена в водном растворе эмульгатора определялась рефрактометрическим методом, предложенным Перегудовой и Воюцким [9].

Метод основан на том, что коэффициент рефракции раствора эмульгатора возрастает по мере сопряженного растворения в нем углеводорода, в данном случае мономера-хлоропрена. По перегибу кривой, характеризующей зависимость коэффициента рефракции раствора от количества сопряженно растворенного мономера, определяется точка насыщения раствора эмульгатора мономером. Необходимо отметить, что по мере сопряженного растворения происходит и частичное эмульгирование углеводорода. Однако, образование микрокапель не влияет на коэффициент преломления, вызывая лишь рассеивание света.

Растворимость хлоропрена была вычислена на основе известного правила аддитивности удельной рефракции:

$$v_p \frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2} = v_o \frac{n_o^2 - 1}{n_o^2 + 2} + v_y \frac{n_y^2 - 1}{n_y^2 + 2}, \quad (4)$$

где v — объем раствора или компонентов (в *мл*), который определяется отношением веса (P) к плотности (d) соответствующего компонента ($v = P/d$): n — коэффициент рефракции. Индексы p , $э$, $у$ соответственно относятся к раствору углеводорода (мономера) в водном растворе эмульгатора, исходному раствору эмульгатора и углеводороду (мономеру). Искомой величиной в выражении (4) является v_y — объем растворенного углеводорода; объем эмульгатора был постоянным во всех наших опытах и составлял 10 *мл*. Принимая, что объем раствора равен объему компонентов, выражаем v_p через $v_э + v_p$ таким образом:

$$v_y = v_э \frac{\frac{n_э^2 - 1}{n_э^2 + 2} - \frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2}}{\frac{n_p^2 - 1}{n_p^2 + 2} - \frac{n_y^2 - 1}{n_y^2 + 2}} \quad (4')$$

Коэффициенты рефракции определяли рефрактомером ИРФ-22.

Для каждого определения 10 *мл* раствора эмульгатора отмерялось (пипеткой) в стеклянный сосуд (типа капельницы) емкостью 50 *мл*, с притертой пробкой. Туда же вводился с помощью микробюретки определенный объем хлоропрена; содержимое перемешивалось и термостатировалось при $40^\circ \pm 0,2$ в течение 30 минут. При этой же температуре определялся n_p , а также $n_э$ и n_y . Вычисление объема сопряженно растворенного мономера v_y производилось по формуле (4').

Данные измерения показали, что сопряженная растворимость хлоропрена в водных растворах эмульгаторов (Е-30 и додецилсульфат натрия) прямо пропорциональна концентрации этих эмульгаторов (в пределах от 1 до 6% от фазы).

Для полимеризации были составлены три эмульсионные системы для каждого эмульгатора. Например, при применении Е-30 в первую систему задавали 0,94 *мл* хлоропрена в 100 *мл* 4%-ного раствора Е-30 (100% насыщение мицелл хлоропреном), во вторую — 0,63 *мл* (75% насыщение), а в третью — 0,47 *мл* (50% насыщение). Опыты повторяли по 3—4 раза и брали среднее значение данных. Воспроизводимость была удовлетворительной.

Средневязкостные молекулярные веса полученных образцов полихлоропрена (M_v) определяли по формуле: $[\eta] = 1,57 \cdot 10^{-4} M^{0,7}$ [10], а кристалличность и регулярность — ИКС методом на приборе ИКС-14 [13].

Средние значения M_v приводятся в таблице 1.

Средние значения из данных трех измерений по полимеризации хлоропрена при различных степенях насыщения 6% раствора додецилсульфата натрия хлоропреном приведены в таблице 2 (полимеризация проводилась при тех же условиях). При 40° растворимость хлоропрена в 6% растворе додецилсульфата натрия была равна 1,0 г.

Средневесовые молекулярные веса образцов полихлоропрена (M_w) определяли методом светорассеяния на визуальной нефелометрической установке.

Таблица 1

Степень насыщения 4%-ного р-ра Е-30 хлоропреном (в %)	Молекулярный вес полимера M_w (средневязкостный)	Молекулярный вес полимера, вычисленный по формуле (3)*
100	133000	136000
75	78000	765000
50	50000	34000

* Константа $K=1,36 \cdot 10^5$ в уравнении (3) определялась по данным, полученным для 100 и 75% насыщения. Значение мол. веса для 50% насыщения несколько завышено вследствие потерь низкомолекулярной фракции при осаждении и экстракционной очистке полимера.

Таблица 2

Растворенное количество хлоропрена на 100 мл 6% р-ра додецилсульфата натрия, г	Средневесовой молекулярный вес полимера (M_w)	Молекулярный вес полимера, вычисленный по формуле (3)*
1,0	250000	245000
0,5	60000	60000
0,3	28000	22000

* $K = 2,45 \cdot 10^5$.

Как видно из таблиц 1 и 2, полученные данные вполне удовлетворительно согласуются с уравнением (3).

На рисунке представлен спектр поглощения полихлоропрена, синтезированного указанным выше способом. Судя по интенсивности полосы 780 см^{-1} , которая определяется регулярностью макромолекулы вдоль цепи и характеризует кристалличность полихлоропрена [11—13], полимер, полученный при 100% насыщении мицелл мономером, имеет весьма регулярную структуру, а степень кристалличности, определенная методом, указанным в [13, 12], порядка 11%, т. е. достаточно велика для такого молекулярного веса, как 133000. Кроме того, соотношение оптических плотностей $D_{1450}/D_{1440} = 1,5$ полос 1450 и 1440 см^{-1} для *транс*- и *гош*-изомеров соответственно, возникающих при поворотах единичной связи $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ в полихлоропрене [13], говорит о том, что доля *гош*-структуры в молекуле мала. Структура образцов со степенью насыщения мицелл хлоропреном, ниже 100% менее регулярна, с очень малой долей кристалличности.

Подобные закономерности были обнаружены и в случае применения 6%-ного раствора додецилсульфата натрия.

Данные измерения наводят на мысль о том, что величина коэффициента коллективности X зависит как от степени насыщенности слоя эмульгатора мономером, так и от рода и концентрации эмульгатора. Очевидно, с ростом концентрации эмульгатора увеличиваются

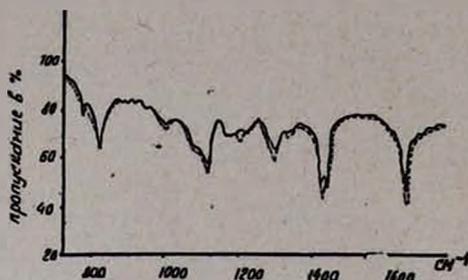


Рис. ИК спектр полихлоропрена, синтезированного в отсутствие капель мономера при 100% (сплошная линия) и 75% (пунктирная линия) насыщении мицелл хлоропреном (эмульгатор Е-30).

вероятность образования полимерно-мономерных частиц в системе и размер элементарной ячейки. Последнее в свою очередь приводит к увеличению не только значения X , но и числа группировок по X молекул мономера в элементарной ячейке. Оба эти фактора неизбежно приведут к росту скорости и степени полимеризации, а также степени регулярности структуры и кристалличности полимера. Уменьшение степени насыщенности мицелл

(или слоя эмульгатора на поверхности ПМ частицы) мономером, по-видимому, должно привести к резкому уменьшению коэффициента коллективности вследствие резкого уменьшения эффекта ориентации молекул мономера в слое эмульгатора. Если исходить из принципа статистического распределения сольбилизированного мономера в неполярном участке слоя эмульгатора мицелл и элементарных ячеек, то можно полагать, что при степенях насыщения слоя эмульгатора мономером ниже 100% значение X резко уменьшается, стремясь к единице. Это приведет к увеличению вероятности встреч одиночных молекул мономера с растущими цепями и, следовательно, к увеличению вероятности различных присоединений (1,4-цис-, 1,2-; 3,4-; головка-головка и хвост-хвост) мономерного звена в макроцепи, что безусловно приведет к значительному снижению регулярности структуры макромолекулы и степени кристалличности полимера. При наличии в системе капель мономера степень регулярности и кристалличность полимера, очевидно, должны быть ниже, чем у полимеров того же молекулярного веса, полученных при 100% насыщении мицелл, но в отсутствии мономерной фазы.