ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIV, № 9, 1971

УДК 541.127+542.952.6+678.763.2

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ СЛОЕВ ЭМУЛЬГАТОРА НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

IV. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ САМОПРОИЗВОЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

А. А. ОГАНЕСЯН, Л. Г. МЕЛКОНЯН, Р. В. БАГДАСАРЯН и И. А. ГРИЦКОВА

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов (Ереван)

Поступило 12 I 1971

Проведена эмульсионная полимеризация хлоропрена с применением неионогенного эмульгатора (Ц-35) в инертной среде в отсутствии инициирующих веществ. Установлено, что протекание самопроизвольной полимеризации связано с наличием в системе поверхностного слоя эмульгатора, создающего благоприятные условия для активации мономера. Изучена зависимость скорости полимеризации от температуры. Определена общая энергия активации эмульсионной полимеризации—18,3 *ккал/моль*.
Рис. 4, библ. ссылок 4.

В предыдущих работах [1—3] показано, что при наличии слоя эмульгатора хлоропрен и стирол при определенных условиях могут полимеризоваться в отсутствии каких-либо инициирующих веществ. При этом предполагалось, что активация мономера связана с поляризационно-ориентационным эффектом, имеющим место в гидрофобном участке слоя эмульгатора.

Для экспериментального подтверждения этого предположения необходимо было убедиться в индивидуальности компонентов системы и нейтральности их молекул в акте активации мономера. В настоящей работе на основе анализа полученных ранее данных [1—3] и данных дополнительно проведенных измерений мы попытались доказать справедливость этих предположений.

Экспериментальная часть

Скорость полимеризации измерялась дилатометрическим методом в инертной среде, создаваемой многократным замораживанием и размораживанием отдельных фаз эмульсии в вакууме с одновременным продуванием очищенным азотом.

При выборе метода очистки неионогенных эмульгаторов принимали во внимание образование этими эмульгаторами в органических растворителях истинных растворов и коллоидное растворение их в воде [4].

В качестве растворителя использовался *н*-бутанол. 10%-ный водный раствор эмульгатора 2 раза промывался *н*-бутанолом. После отстаивания углеводородный слой отделялся и подвергался перегонке. О чистоте использованных эмульгаторов судили по величине удельной электропроводности водных растворов. Низкая удельная электропроводность растворов этих веществ (до дополнительной очистки $1{,}1 \cdot 10^{-5}$ — $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ $ом^{-1} \cdot мм^{-1}$) говорит о практическом отсутствии примесей электролитов.

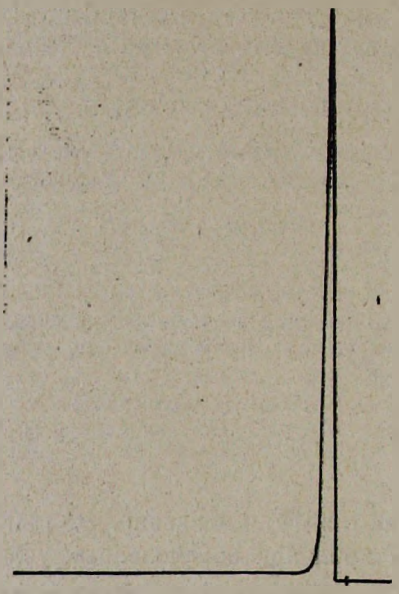

Рис. 1. Хроматограмма очищенного хлоропрена снята на ЛХМ-8М.

Хлоропрен очищался по методике, описанной в работе [1]. На рисунке 1 приведена хроматограмма очищенного нами хлоропрена.

Несмотря на то, что общеизвестными методами нам не удавалось обнаружить примесей, можно полагать, что они существуют в очень малых количествах. Оставалось доказать, что эти ничтожные примеси не оказывают влияния на активацию мономера. Экспериментально установлено [1], что отдельные компоненты системы (и, следовательно, содержащиеся в них примеси) не обладают инициирующей способностью. Можно полагать, что инициатором является окислительно-восстановительная система, компоненты которой находятся в разных фазах и только при смешивании фаз они могут взаимодействовать между собой, инициируя процесс. Однако, как установлено [2], при отсутствии слоя эмульгатора (ниже критической концентрации мицеллообразования) при смешивании фаз полимеризационные процессы не наблюдаются. Считая доказанным, что для самопроизвольной активации мономера необходимо наличие слоя эмульгатора [2], остается предположить, что

необнаруженные нами примеси, если даже инициируют процесс, то только при наличии поверхностных слоев эмульгатора. Но при этом (из-за очень малых количеств примесей) мы должны были наблюдать резкий спад скорости после сравнительно небольшой конверсии или более низкую скорость после предварительной длительной выдержки эмульсионной системы при низкой температуре. Это привело бы к израсходованию компонентов окислительно-восстановительной системы. Однако, как видно из рисунка 2, скорость полимеризации при 40° до 65% конверсии не меняется, а 3-часовая выдержка эмульсии при 19° и дальнейшее проведение процесса при 40° на скорость не влияют. На кривой 1 (рис. 2) приведены также результаты измерений скорости полимеризации, проводимой в темноте в тех же условиях. Эти измерения говорят об отсутствии фотохимического инициирования. По данным зависимости скорости полимеризации от температуры (рис. 3) определена общая энергия активации, равная 18,3 *ккал/мол* [4].

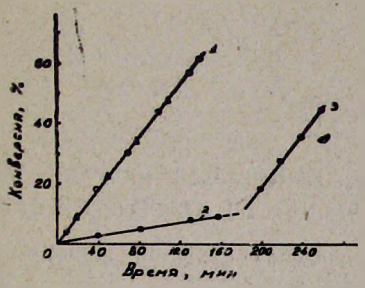

Рис. 2. Зависимость конверсии от времени: 1 — T=40° (▲) в темноте; 2 — T=19; 3 — T=40°.

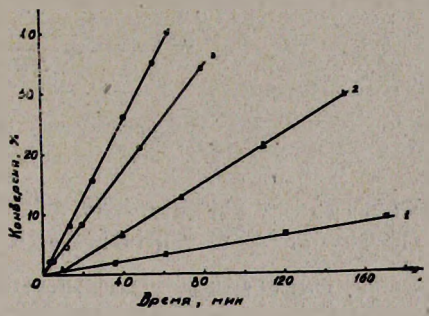

Рис. 3. Зависимость конверсии от времени при разных температурах: 1 — 19; 2 — 32; 3 — 40; 4 — 45°.

Считая установленным, что причиной самопроизвольной эмульсионной полимеризации является поляризационно-ориентационный эффект [2], имеющий место в гидрофобном участке слоя эмульгатора, мы сочли необходимым установить характер образующихся растущих цепей.

Методом ЭПР нам не удавалось обнаружить радикалов в системе, что, очевидно, можно объяснить низкой стационарной концентрацией последних, влиянием компонентов системы на измерение, гибелью радикалов при приготовлении препаратов и т. д. Однако эффективное ингибирование полимеризации гидрохиноном [2], регулирование молекулярного веса полимера меркаптаном и вид кривых молекулярновесового распределения [3] говорят в пользу радикального характера процесса.

Все изложенное подтверждает справедливость выдвинутых нами предположений о том, что слой эмульгатора является не только основной зоной полимеризационных процессов, но и зоной, где поляризационно-ориентационный эффект, осуществляемый в гидрофобном участ-

ке слоя эмульгатора, играет первостепенную роль в процессе активации мономера и роста цепи.

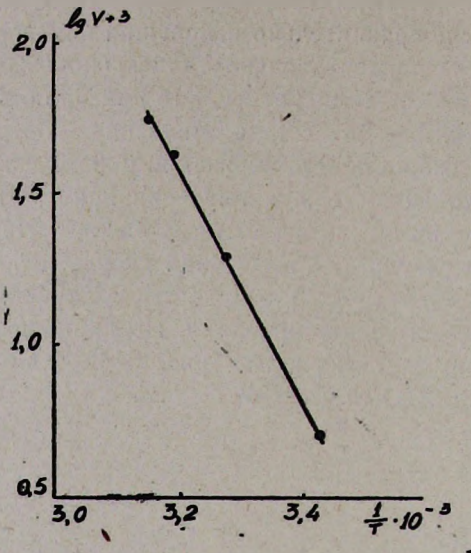

Рис. 4. Зависимость логарифма скорости от $\frac{1}{T}$.

ԷՄՈՒԼԳԱՏՈՐԻ ՇԵՐՏԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՅԻՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ԵՎ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՎՐԱ

IV. ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ԻՆՔՆԱԲԵՐԱԲԱՐ ԸՆԹԱՑՈՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ա. Ա. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Լ. Գ. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ, Ռ. Վ. ԲԱՂԴԱՍԱՐՅԱՆ և Ի. Ա. ԳՐԻՑԿՈՎԱ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Չեզոք միջավայրում, հարուցիչ նյութերի բացակայությամբ կատարված է քլորապրենի էմուլսիոն պոլիմերացում ոչ իոնոգեն էմուլգատորի ներկայությամբ։

Ապացուցված է, որ ինքնաբերաբար ընթացող պոլիմերացումը կապված է էմուլգատորի շերտի ներկայության հետ, որը մոնոմերի ակտիվացման համար նպաստավոր պայմաններ է ստեղծում։

Ուսումնասիրված է ռեակցիայի արագության կախումը ջերմաստիճանից։ Ստացված տվյալներից ելնելով հաշված է ինքնաբերաբար ընթացող պոլիմերացման ակտիվացման էներգիան, որը հավասար է 18,3 կկալ/մոլ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Л. Г. Мелконян, И. А. Грицкова, А. А. Оганесян, Р. В. Багдасарян*, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 100 (1969).
2. *А. А. Оганесян, Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, И. А. Грицкова*, Арм. хим. ж., 24, 200 (1971).
3. *А. А. Оганесян, Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, И. А. Грицкова*, Арм. хим. ж., 24, 660 (1971).
4. *Г. Н. Шенфельд, Неионогенные моющие средства*, Изд. «Химия», Москва. 1965