

УДК 542.91+678.763.2+678.031.8

## О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ СИНТЕЗА ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ПОЛИХЛОРОПРЕНОВЫХ ЛАТЕКСОВ

А. А. ШАГИНЯН, Л. Г. МЕЛКОНЯН и М. А. АРЗУМАНЯН

Горисский физико-технический центр,  
Ереванский государственный университет,  
Ереванский хим. комбинат им. С. М. Кирова

Поступило 28 VII 1972

Изучены причины, приводящие к сильному росту вязкости эмульсионной системы при синтезе высококонцентрированных латексов. Установлено, что увеличение вязкости происходит, в основном, на мицеллярном этапе полимеризации вследствие агрегации полимерно-мономерных частиц, приводящей к связыванию части свободной воды системы.

Рис. 3, библиографические ссылки 2.

Примерно половина производимых в мире синтетических латексов применяется в высококонцентрированном (ВК) виде, с содержанием 58—60% сухого вещества. Такие ВК латексы, обычно, получают из среднеконцентрированных (40—45% сух. вещества) физическими методами концентрирования, требующими больших затрат средств и времени.

До настоящего времени не осуществлен синтез ВК полихлоропреновых и ряда других латексов непосредственно в процессе полимеризации, т. е. на первом этапе полимеризации (~10—20% конверсии) вязкость эмульсионной системы сильно возрастает, часто переходя в неподвижную массу, нарушается технологический режим и процесс становится неуправляемым.

Целью данной работы является установление причин, приводящих к сильному росту вязкости эмульсионной системы и разработка рецептуры синтеза ВК латексов на базе хлоропрена.

### Влияние рода и концентрации эмульгатора на вязкость системы и кинетику полимеризации

Анализ данных по синтезу ВК латексов показывает, что род и концентрация эмульгатора оказывают существенное влияние не только на скорость полимеризации, но и на вязкость полимеризационной системы. Поэтому нами испробован ряд эмульгаторов, применяемых в производстве синтетических каучуков: алкилсульфонаты натрия среднего состава  $C_{15}H_{31}SO_3Na$ , отечественный и производства ГДР Е-30, К-30, некаль, лейканол, олеат и додецилсульфат натрия (дюпанол АW), натриевые мыла обыкновенной и диспропорционированной каифоли (резинат и

дрезинат натрия). Полимеризация проводилась при 42°, инициатор—персульфат калия 0,6% на мономер, рН системы 9—10 поддерживался гидроокисью натрия или аммония. Концентрация эмульгатора С. (или смеси эмульгаторов) варьировалась в пределах 1,5—4% на мономер.

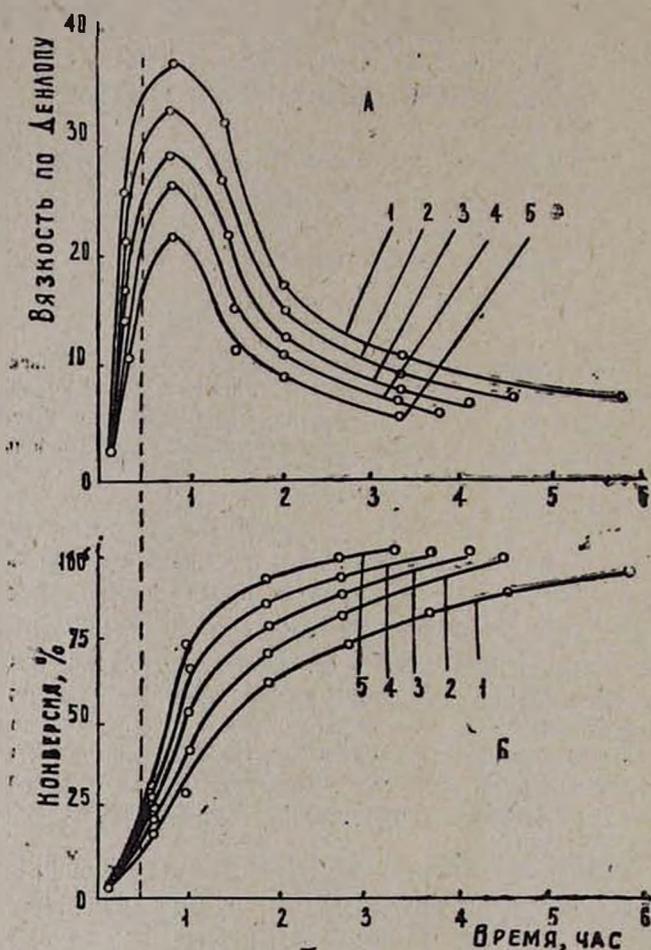


Рис. 1. Влияние количества 2,3-дихлорбутадена-1,3 (ДБХ) на вязкость системы (А) и на кинетику полимеризации (Б). Эмульгатор—дрезинат натрия 2,5% + Е-30 1%. Темп. полимеризации 42°. 1—Хлоропрен (ХП) 100; 2—ХП 90+10 ДБХ; 3—ХП 85+15ДБХ; 4—ХП 90+10ДБХ+0,3 NaCl; 5—ХП 90%+10% ДБХ+0,3% буры. Начало максимумов соответствует концу мицеллярного этапа полимеризации.

Исследования показали, что во всех случаях синтеза ВК хлоропреновых и сополимерных латексов вязкость системы резко увеличивается в мицеллярном этапе полимеризации. Начиная с конверсии 40—50%, происходит значительное снижение вязкости, что соответствует резкому уменьшению соотношения мономер/полимер ( $M/P$ ) в полимерно-моно-

мерной (ПМ) частице. С увеличением  $C_0$  пик вязкости системы увеличивается. При смеси эмульгаторов (Е-30+канифоль) чем больше доля Е-30, тем выше пик вязкости системы.

На рис. 1 приведены данные измерений для одной системы, поскольку эти закономерности характерны и для остальных исследованных систем по синтезу хлоропреновых, а также двойных и тройных сополимерных ВК латексов на базе хлоропрена.

### Некоторые соображения о причинах увеличения вязкости эмульсионной системы

Было установлено [1], что основным независимым рецептурным параметром эмульсионной полимеризации является концентрация инициатора в слое эмульгатора на поверхности ПМ частицы ( $C_n$ ). Поскольку слой эмульгатора на одной ПМ частице является самостоятельно действующей полимеризационной ячейкой (ПЯ), то  $C_n$  определится не просто концентрацией инициатора ( $C_n$ ) и эмульгатора ( $C_0$ ) в системе, а тем, сколько ПМ частиц соответственно ПЯ образуется в единице объема системы при данных значениях  $C_n$  и  $C_0$ . Теория и опыт показывают, что от  $C_n$  зависит не только скорость образования ПМ частиц, но и скорость захвата несодержащих растущей цепи мицелл ПМ частицами, чем и определяется соотношение мономер/полимер в ПМ частице. По данным Харкинса [2] скорость захвата мицелл ПМ частицами, примерно, на 3 порядке больше скорости образования новых частиц из мицелл. Если исходить из предположения, что мицеллы при переходе на поверхность ПМ частицы все свое содержимое (солюбилизированные и адсорбированные вещества) передают ПМ частице [1], то станет понятным, почему отношение  $M/P$  имеет максимальное значение на мицеллярном этапе полимеризации. Работами по полимеризации хлоропрена и стирола было установлено [1, 2], что в широком интервале изменения  $C_0$  отношение  $M/P$  имеет наибольшее значение (от 2 до 4) в мицеллярном этапе. Эти данные дают основание полагать, что основным параметром, приводящим к увеличению  $M/P$ , является концентрация мицелл.

Очевидно, что увеличение  $M/P$  приведет к уменьшению внутренней вязкости самой частицы и к увеличению степени отклонения формы ПМ частицы от сферической при перемещении ее в среде. Последнее обстоятельство создаст условия для агрегирования маловязких эллипсоидальных ПМ частиц между собою, связывая часть свободной воды. Это приведет к увеличению вязкости эмульсионной системы. Уменьшение  $M/P$  по ходу полимеризации приведет к уменьшению устойчивости, а при определенном значении  $M/P$ —к разрушению агрегатов и высвобождению изолированной части воды.

По всей вероятности, на процесс агрегирования и на количество связанной воды значительное влияние оказывают физико-химические особенности адсорбированных на поверхности слоя эмульгатора молекул, радикалов и ионов (например,  $NH_4OH$  и амины). Поскольку при всех

концентрациях эмульгатора максимальное значение  $M/P$  очевидно и минимальное значение внутренней вязкости частицы наблюдается на мицеллярном этапе полимеризации, то сильное повышение вязкости эмульсионной системы следовало бы ожидать в конце мицеллярного этапа, что и наблюдается в опытах (рис. 1).

Из вышеизложенного следует, что уменьшение  $C_0$  приведет к уменьшению захвата мицелл ПМ частицами и уменьшению  $M/P$  и, следовательно, к увеличению конверсионного предела стационарного этапа полимеризации. Кроме того, уменьшение  $M/P$  ослабит эффект агрегирования частиц и роста вязкости системы. И действительно, проведенные нами опыты по полимеризации хлоропрена показали, что при малых значениях  $C_0$  (1—2%) и низкой температуре полимеризации (25—30°) максимальное значение  $M/P$  в частице не превышает 1,6. Подобные данные получены и Харкинсом [2].

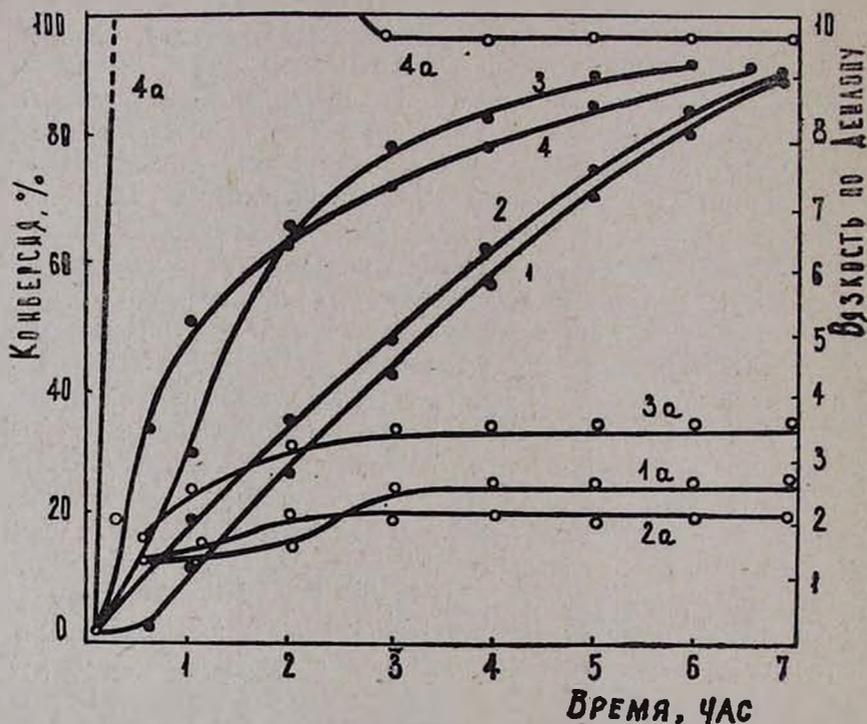


Рис. 2. Влияние температуры и концентрации эмульгатора на кинетику полимеризации хлоропрена и на вязкость системы. Концентрация мономера в эмульсии 60%, инициатор — персульфат калия 0,6% на мономер, NaOH — 0,15% на всю систему. 1 — Дрезинат 1% + алк. сульф. На 1,5%, дипроксид 0,3%, темп. пол. 25°; 2 — дрезинат 1% + алк. сульф. На 1,5%, меркаптан 0,4%, темп. пол. 25°; 3 — дрезинат 1% + алк. сульф. На 1,5%, дипроксид 0,3%, темп. пол. 45°; 4 — дрезинат 3% + алк. сульф. На 1,0%, дипроксид 0,3%, темп. пол. 25°. 1а, 2а, 3а и 4а — кривые изменения вязкости соответствующих систем по ходу полимеризации.

Данные по влиянию  $C_0$  и температуры на выход полихлоропрена и на вязкость системы, приведенные на рис. 2, показывают, что при малой концентрации эмульгатора (2,5%) и низкой температуре (25°) стационарность процесса продолжается, примерно, до 80% конверсии (кр. 1 и 2). При этом вязкость системы до 90—95% конверсии мало изменяется (кр. 1а и 2а). Повышение температуры приводит к росту скорости на стационарном этапе, однако, стационарность завершается, примерно, при 65% конверсии (кр. 3), а вязкость системы растет не так сильно (кр. 3а). Это, очевидно, можно объяснить тем, что повышение температуры больше ускоряет реакции инициирования и роста цепи, чем захват мицелл и, кроме того, частично уменьшает эффект агрегирования ПМ частиц. Увеличение  $C_0$  от 2,5 до 4% приводит к более значительному росту скорости полимеризации на стационарном этапе (кр. 4), но этап завершается еще раньше, примерно, при 50% конверсии. Однако в этом случае вязкость системы растет быстрее и сильнее. В течение стационарного этапа вязкость системы частично уменьшается, но по всему ходу процесса сохраняет достаточно высокое значение (рис. 2, кр. 4а). Это говорит о том, что мицеллы являются не только хорошими переносчиками мономера в ПМ частицы, но и основным компонентом, регулирующим концентрацию связанной воды в эмульсионной системе.

Исходя из вышеприведенного, рассмотрим задачу о возможности агрегации латексных частиц при отклонении их формы от сферической.

Как известно из гидродинамики, капля жидкости при перемещении в среде переходит из сферической формы в эллипсоидальную, что, в свою очередь, приводит к увеличению поверхности капли. Подобный процесс, очевидно, будет иметь место и в эмульсионных системах, если внутренняя вязкость ПМ частицы допускает возможность ее деформации при перемещении. Так как поверхность ПМ частицы имеет определенную покрытость молекулами эмульгатора, то при переходе частицы из сферической формы в эллипсоидальную часть поверхности оголится и появится возможность их агрегации через оголенные участки. Поскольку переход ПМ частиц из сферической формы в эллипсоидальную и обратно есть статический процесс, то для вероятности того, что частица сохранит сферическую или эллипсоидальную форму, соответственно будем иметь:

$$a_c = e^{-t/\tau_c}, \quad a_e = e^{-t/\tau_e}, \quad (1)$$

где  $\tau_c$  и  $\tau_e$  — средние времена сохранения (релаксация) частицей сферической и эллипсоидальной формы.

Если максимально возможное число ПМ частиц в одном агрегате есть  $N$ , то для вероятности того, что случайное  $n$  ПМ частиц образует агрегат, получим:

$$W_n = \frac{L!}{n! (L-n)!} (1-a_c)^n a_e^n \prod_{j=1}^{n-1} a_j, \quad (2)$$

где  $L$  — число ПМ частиц в единице объема системы,  $\frac{L!}{n!(L-n)!}$  — число всех возможностей получения групп по  $n$  частиц из  $L$ ;  $(1 - \alpha_c)^n \alpha_c^n$  — вероятность того, что  $n$  частицы перейдут из сферической формы в эллипсоидальную и сохранят ее,  $\alpha_j$  — что к агрегату из  $j-1$  частиц присоединится  $j$ -ая частица;  $\prod_{j=1}^{n-1} \alpha_j = \alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_{n-1}$  — что к одной эллипсоидальной частице присоединится  $n-1$  частиц.

Очевидно, что

$$\alpha_j = \frac{N-j}{N}, \quad (3)$$

где  $N$  — максимально возможное число частиц в одном агрегате,  $N-j$  — число свободных мест в агрегате.

На основании (3) получим

$$\prod_{j=1}^{n-1} \alpha_j = \frac{(N-1)!}{N(N-n)!}. \quad (4)$$

Учитывая, что  $L \gg n$ , и применяя формулу Стирлинга ( $\ln k! = k \ln k - k$ ), будем иметь:]

$$\frac{L!}{n!(L-n)!} = \frac{L^n}{n!}. \quad (5)$$

Подставляя (4) и (5) в (2) для вероятности образования агрегации из ПМ частиц, находим:

$$W_n = \frac{[L(1 - \alpha_c) \alpha_c]^n}{N^n} \frac{N!}{n!(N-n)!}. \quad (6)$$

Среднее число латексных частиц в одном агрегате опишется выражением

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=1}^N n W_n}{\sum_{n=1}^N W_n}. \quad (7)$$

Пользуясь методами комбинаторной математики, получим:

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^N W_n &= \frac{1}{N^n} \{ [1 + L\alpha_c(1 - \alpha_c)]^N - 1 \} \\ \sum_{n=1}^N n W_n &= \frac{L}{N} \alpha_c(1 - \alpha_c) [1 + L\alpha_c(1 - \alpha_c)]^{N-1}. \end{aligned} \quad (8)$$

Подставляя (8) в (7), находим:

$$\bar{n} = NL\alpha_s (1 - \alpha_c) \frac{[1 + L\alpha_s (1 - \alpha_c)]^{N-1}}{[1 + L\alpha_s (1 - \alpha_c)]^N - 1} \quad (9)$$

Очевидно, что максимальное число ПМ частиц в одном агрегате  $N$  пропорционально как  $\alpha_s (1 - \alpha_c)$ , так и некоторой величине, являющейся функцией  $l$  и  $T$ , где  $l$  — число молекул эмульгатора на одной ПМ частице;  $T$  — температура системы:

$$N = a(l, T) \alpha_s (1 - \alpha_c) \quad (10)$$

Подставляя значения  $\alpha_s$  и  $1 - \alpha_c$  из (1) в (9) и (10), получим:

$$\begin{aligned} \bar{n} = La(l, T) e^{-2t/\tau_s} (1 - e^{-t/\tau_c})^2 \times \\ \times \frac{[1 + Le^{-t/\tau_s} (1 - e^{-t/\tau_c})]^{a(l, T) e^{-t/\tau_s} (1 - e^{-t/\tau_c}) - 1}}{[1 + Le^{-t/\tau_c} (1 - e^{-t/\tau_c})]^{a(l, T) e^{-t/\tau_c} (1 - e^{-t/\tau_c})} - 1} \end{aligned} \quad (11)$$

Отношение  $t/\tau_s$ , очевидно, является величиной обратно пропорциональной внутренней вязкости ПМ частицы:

$$t/\tau_s = (1/\eta_b)^k, \quad (12)$$

где  $k$  — константа,  $t/\tau_c$  определяется как внутренней вязкостью ПМ частицы, так и температурой среды:

$$t/\tau_c = b(T) (1/\eta_b)^m, \quad (13)$$

где величина  $b(T)$  описывает зависимость  $t/\tau_c$  от температуры среды, т. е. от скорости движения ПМ частицы.

Если образующийся полимер растворим в мономере и внутренняя вязкость мало зависит от температуры, то в первом приближении  $\eta_b$  описывается отношением концентрации полимера к мономеру:

$$\eta_b = K \left( \frac{\Pi}{M} \right)^\varphi, \quad (14)$$

где  $K$  и  $\varphi$  — константы.

Подставляя (12), (13) и (14) в (11), для  $\bar{n}$  получим:

$$\begin{aligned} \bar{n} = La(l, T) e^{-2k_1(M/\Pi)^{\varphi_1}} [1 - e^{-k_2 b(T)(M/\Pi)^{\varphi_2}}]^2 \times \\ \times \frac{[1 + Le^{-k_1(M/\Pi)^{\varphi_1}} (1 - e^{-b(T)k_2(M/\Pi)^{\varphi_2}})]^{A-1}}{[1 + Le^{-k_1(M/\Pi)^{\varphi_1}} (1 - e^{-b(T)k_2(M/\Pi)^{\varphi_2}})]^A - 1} \end{aligned} \quad (15)$$

где  $A = a(l, T) \cdot e^{-k_1(M/\Pi)^{\varphi_1}} (1 - e^{-k_2 b(T)(M/\Pi)^{\varphi_2}})$

Так как количество связанной воды зависит от средней степени агрегации, то вязкость эмульсионной системы может быть выражена следующим образом:

$$\eta = \beta (\bar{n})^\gamma, \quad (16)$$

где  $\beta$  и  $\gamma$  — величины, не зависящие от  $\bar{n}$ .

Из уравнений (15) и (16) видно, что зависимость вязкости эмульсии ( $\eta$ ) от  $M/\Pi$  проходит через максимум, что согласуется с экспериментальными данными, приведенными на рис. 3.

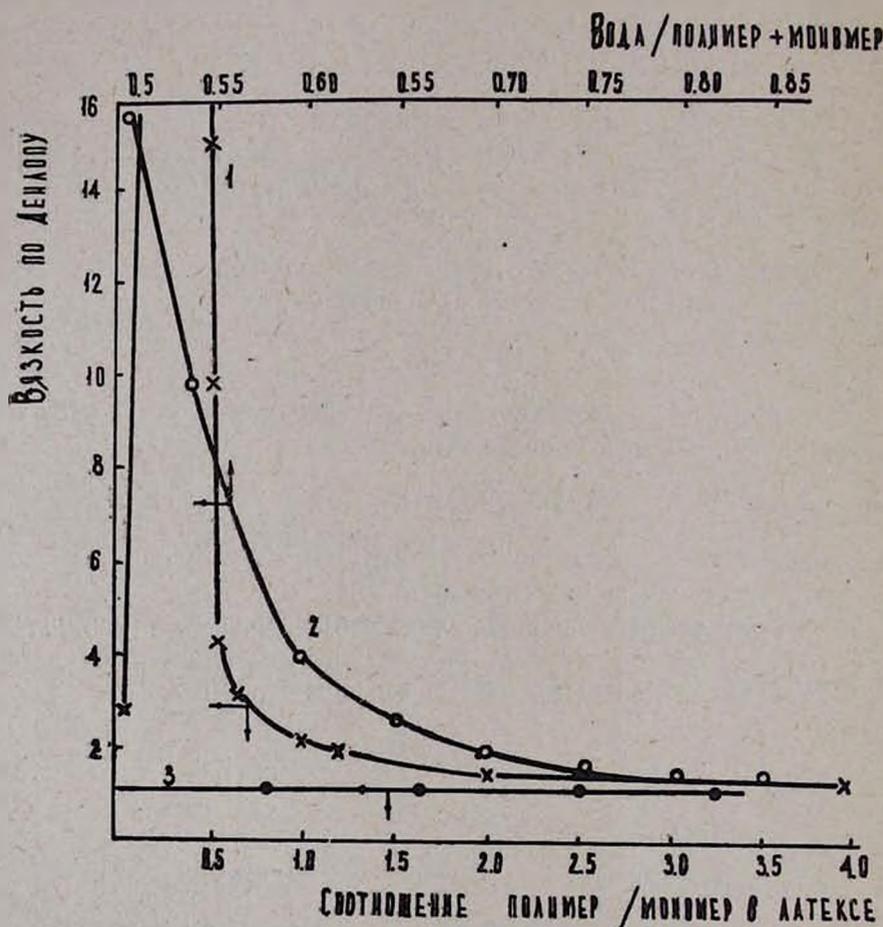


Рис. 3. Зависимость вязкости системы от соотношения  $M/\Pi$  в ПМ частице и соотношения вода/(пол. + моно.) в латексе. 1, 2 и 3 — начальная концентрация полимера в латексе 40%, а начальная концентрация полимер + мономер в системе 60%. 3 — латексные частицы практически не набухают.

ԲԱՐՉՐԿՈՆՑԵՆՏՐԻԿ ՊՈԼԻՔԼՈՐԱՊՐԵՆԱՅԻՆ ԼԱՏԵՔՍԻ ՍԻՆԹԵԶԻ  
ՕՐԻՆԱԶՉԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Ա. Ա. ՇԱՀԻՆՅԱՆ, Լ. Գ. ՄԵԼԿՈՆՅԱՆ և Մ. Ա. ԱՐԶՈՒՄԱՆՅԱՆ

Մինչ այսօր բարձր կոնցենտրիկ պոլիքլորապրենային լատեքսների սինթեզը չի իրականացվում անմիջականորեն պոլիմերի ստացմանը զուգընթաց, քանի որ պոլիմերման սկզբում (մոտ 10—20% ելքեր), համակարգի մածուցիկությունը խիստ աճում է, որը հանգեցնում է տեխնոլոգիական ուժեղ խախտման և պրոցեսը դառնում է անկառավարելի:

Ցույց է տրված, որ նշված երևույթի հիմնական պատճառը լատեքսային մասնիկների դեֆորմացիայի հետևանքով նրանց միջև ագրեգատների առաջանալն է, որը հանգեցնում է ջրի կապված քանակի ավելանալուն, հետևաբար և համակարգի մածուցիկության մեծանալուն: Ստացված է ագրեգատների մեծության անմիջական կապ՝ լատեքսում պոլիմերի և մոնոմերի հարաբերությունից:

ON SOME PECULIARITIES OF SYNTHESIS OF CONCENTRATED  
POLYCHLOROPREN LATEX

A. A. SHAHINIAN, L. G. MELKONIAN and M. A. ARZUMANIAN

It has been shown, that a sharp viscosity increase of emulsion systems of chloroprene during polymerisation in due to the aggregation of latex particals.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 21, 187 (1968); Л. Г. Мелконян, Э. Л. Шакарян, А. А. Шагшян, там же, 22, 873 (1969).
2. W. D. Harkins, J. Am. Chem. Soc., 69, 1428 (1947).