

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ВОДНО-МИЦЕЛЛЯРНОЙ
ФАЗЫ НА СОЛЮБИЛИЗАЦИЮ МОНОМЕРОВ

Л. Г. МЕЛКОНЯН, Р. С. АРУТЮНЯН и Е. Н. АТАНАСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 16 I 1975

Изучено влияние концентрации регулятора (*n*-додецилмеркаптана, НДМ) и способа приготовления водно-мицеллярной фазы на солюбилизацию стирола, этилбензола и хлоропрена. Показано, что при введении меркаптана в водную фазу в виде пасты с эмульгатором определенная часть его молекул входит в «архитектуру» мицелл, приводя к увеличению эффективного объема мицеллы до определенного мольного соотношения меркаптан-эмульгатор. Для НДМ и пентадецилсульфоната натрия это соотношение равно 1:4.

Равномерный расход меркаптана по ходу полимеризации хлоропрена при введении его в систему в виде пасты с эмульгатором объясняется тем, что в реакциях участвует преимущественно меркаптан, локализованный в основной зоне полимеризации (в мицеллах и слоях эмульгатора), расход которого пополняется за счет меркаптана, находящегося вне зоны полимеризации.

Меркаптан, введенный в систему после приготовления водно-мицеллярной фазы, практически не влияет на величину солюбилизации, следовательно, и не приводит к увеличению эффективного объема мицелл.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 12.

В настоящее время многие виниловые и диеновые полимеры и сополимеры получают мицеллярно-эмульсионным (латексным) способом. Однако анализ литературного материала показывает, что большинство исследователей не уделяет должного внимания роли мицелл и слоев эмульгаторов в процессах формирования макромолекул [1—3]. Известно [4—10], что способ введения меркаптанового регулятора в эмульсионную систему оказывает существенное влияние на кинетику и механизм полимеризации хлоропрена.

Есть все основания полагать, что кинетика формирования полимеризационных ячеек (ПЯ) и их средний размер (обусловленный числом молекул эмульгатора в ПЯ и их взаимным расположением) определяются не только концентрацией и родом эмульгатора, инициатора и регулятора [5,9], но и тем, в какую фазу, на каком этапе процесса вводится данный компонент в систему и на каком участке слоя эмульгатора происходит его локализация. Данные работ [7—9] относительно линейного расхода меркаптановых модификаторов и равномерного регулирования молекулярного веса (МВ) полихлоропрена при их введении в слой эмульгатора дают основание полагать, что только часть молекул регуля-

тора входит непосредственно в зону реакции (в мицеллы и слои эмульгатора), а другая часть локализуется в другой зоне системы (возможно, в гидрофильно-гидратированном участке слоя). Между этими двумя зонами локализации, очевидно, наступает подвижное равновесие. По всей вероятности, основная зона полимеризации имеет предел насыщения как относительно солюбилизации, так и вхождения молекул регулятора в «архитектуру» мицелл и слоев, особенно, когда регулятор не способен самостоятельно образовать мицеллы и адсорбционные слои.

Известно [9], что солюбилизация мономеров является первичным, определяющим этапом мицеллярно-эмульсионной полимеризации. В связи с этим изучение закономерностей влияния способа введения меркаптанового регулятора в полимеризационную систему на солюбилизацию мономера во многом поможет установить закономерности регулирования молекулярновесового состава полимеров.

В практическом отношении важно исследовать влияние концентрации регулятора и способа приготовления водной фазы на солюбилизацию мономеров.

Экспериментальная часть

Величину солюбилизации определяли измерением упругости паров углеводорода (мономера) над раствором эмульгатора [11,12], поскольку этот метод отличается высокой чувствительностью. Погрешность измерения не превышала 4% отн. Термостатирование системы осуществлялось воздушным термостатом с точностью до $\pm 0,05^\circ$. В качестве солюбилизаторов использовались хлоропрен, стирол, модельного соединения—этиленбензол, мицеллообразующего вещества— $C_{15}H_{31}SO_3Na$ (Е-30). Измерения солюбилизации этилбензола и стирола проводили при 30° , хлоропрена при 20° введением стабилизатора 2246—0,5% от веса хлоропрена, с целью предотвращения самопроизвольной полимеризации. Регулятором служил *n*-додецилмеркаптан. Стирол, этилбензол и хлоропрен очищались перегонкой. Во всех опытах концентрация эмульгатора составляла 2% от веса водной фазы, а концентрация НДМ варьировалась в пределах 5—50% от веса эмульгатора.

Водно-мицеллярная фаза готовилась двумя способами: а) из постоянного количества эмульгатора (2 г) и переменного количества регулятора готовили пасту с 3 г воды. Затем полученную пасту вводили в такое количество воды, чтобы получить 2% раствор по эмульгатору, и хорошо перемешивали; б) необходимое количество меркаптана вводили в заранее приготовленный 2% водный раствор эмульгатора и хорошо перемешивали. Приготовленные водно-мицеллярные фазы выдерживались до наступления равновесия (примерно 6 час.). При выдержке водно-мицеллярных систем независимо от способа их приготовления происходит образование тонкого слоя, богатого меркаптаном.

Каждый раз из нижней части водно-мицеллярной системы осторожно отбирали 30 мл и определяли величину солюбилизации исследуемого

вещества. Предварительно были определены растворимости всех исследованных солюбилизаторов в водном растворе Е-30 при его критической концентрации мицеллообразования (ККМ).

Таблица

Зависимость величины солюбилизации стирола, этилбензола и хлоропрена от способа приготовления водно-мицеллярной фазы. Эмульгатор Е-30, регулятор — *n*-додецилмеркаптан

Солюбилизатор	Температура, °С	Растворимость солюбилизаторов при ККМ, % от водной фазы	Величина солюбилизации в 2% растворе Е-30, % от водной фазы	Величина солюбилизации в г на 100 г водной фазы при введении меркаптана	
				в водно-мицеллярный раствор Е-30 (способ б)	в пасту эмульгатора (способ а)
Стирол	30	0,050	0,74	0,74	1,05
Этилбензол	30	0,053	0,71	0,71	1,10
Хлоропрен	20	0,282	0,70	0,70	1,11

Результаты измерений приведены в таблице и на рис. 1 и 2, которые показывают, что введение меркаптана в мицеллярную систему по способу б) не приводит к изменению величины солюбилизации (рис. 1, кр. 1—3). Это говорит о том, что меркаптан не только не солюбилизируется, но и не образует мицелл, способных солюбилизовать исследованные вещества.

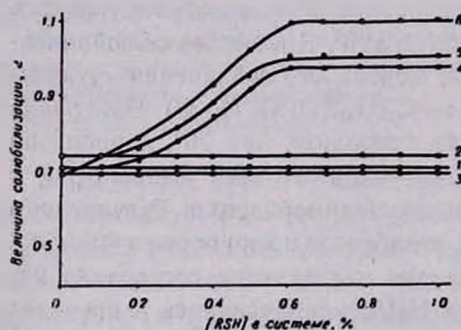


Рис. 1. Зависимость величины солюбилизации стирола (кр. 2, 5), этилбензола (кр. 1, 4) и хлоропрена (кр. 3, 6) от концентрации меркаптана и способа приготовления водно-мицеллярной фазы. Для кр. 4, 5, 6 меркаптан введен в систему в виде пасты с эмульгатором, а для кр. 1, 2, 3 — после приготовления водно-мицеллярной фазы (во всех случаях концентрация эмульгатора равна 2% от водной фазы).

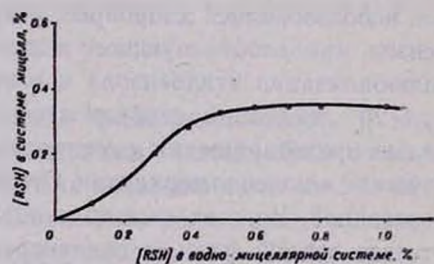


Рис. 2. Зависимость количества меркаптана, вошедшего в «архитектуру» мицеллы, от его количества, введенного в пасту с эмульгатором.

Данные рефрактометрического определения и амперометрического титрования показали, что количество меркаптана в 100 мл раствора, отобранного с нижней части водно-мицеллярной системы (равное

0,012 г), не зависит от концентрации меркаптана, введенного в водно-мицеллярную систему. Расчеты показывают, что соотношение молекул эмульгатора и меркаптана в этих случаях равно 110:1.

Введение меркаптана в систему по способу а) приводит к росту величины солюбилизации до определенного соотношения эмульгатор-меркаптан (рис. 1, кр. 4—6). Так как меркаптан сам не образует мицелл, то увеличение солюбилизации можно объяснить увеличением числа мест локализации за счет вхождения молекул меркаптана в «архитектуру» мицелл. Рефрактометрическим методом и амперометрическим титрованием было показано, что только часть меркаптана входит в состав мицелл (рис. 2). Вхождение молекул меркаптана в «архитектуру» мицелл происходит вполне закономерно. Наблюдается равновесное соотношение между меркаптаном в мицелле и водной фазе. Из опытных данных было рассчитано соотношение молекул эмульгатора и меркаптана в зависимости от концентрации последнего в системе. Оказалось, что максимальное соотношение в «архитектуре» мицелл составляет 4:1. Расчеты показывают, что увеличение числа молекул в мицеллах за счет вхождения НДМ в их «архитектуру» не могло привести к такому увеличению количества солюбилизатов, какое получено опытным путем. Вероятно, вхождение меркаптана в «архитектуру» мицелл приводит не только к увеличению числа мест локализации, но и к образованию дополнительного эффективного объема локализации, что, возможно, связано с глубиной погружения молекул меркаптана в «архитектуру» мицелл. Каждая молекула меркаптана, входящая в архитектуру мицеллы, как бы создает возможность дополнительной локализации одной молекулы солюбилизата. Результаты расчета количества солюбилизатов с учетом этого предположения хорошо согласуются с полученными нами экспериментальными данными.

Из полученных данных видно, что при введении меркаптана в виде пасты с эмульгатором только часть молекул входит в состав мицелл и слоев эмульгатора. Остальная часть меркаптана, находящаяся в водной фазе, очевидно, становится резервуаром и пополняет расход меркаптана в слоях по ходу полимеризации. При этом меркаптан расходуется линейно, пока в системе (вне полимеризационной зоны) имеется его запас.

Высказанные соображения хорошо согласуются с результатами работ [7,9] относительно линейности расхода меркаптановых регуляторов при полимеризации хлоропрена с введением регуляторов в систему в виде пасты с эмульгатором.

ՋՐԱՄԻՅԵԼԱՅԻՆ ՀԱԶԻ ՊԱՏՐԱՍՏՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿԻ ԱՋԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՄՈՆՈՄԵՐՆԵՐԻ ՍՈԼՅՈՒԲԻԼԻՆԱՅՄԱՆ ՎՐԱ

Լ. Գ. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ, Բ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Ե. Ն. ԱՔԱՆԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է կարգավորիչի (առաջնային դոդեցիլմերկապտանի) կոնցենտրացիայի և ջրամիջեկային ֆազի պատրաստման եղանակի ազդե-

ցությունը ստիբոլի, էթիլ բենզոլի և քլորոպրենի սուլյուբիլացման վրա: Ցույց է տրված, որ մերկապտանն էմուլգատորի հետ մածուկի ձևով ջրային ֆազ մտցնելու դեպքում նրա որոշ մասը մտնում է միցելների կառուցվածքի մեջ, մեծացնելով վերջինների էֆեկտիվ ծավալը մինչև մերկապտան-էմուլգատոր որոշակի մոլային հարաբերություն: Այդ հարաբերությունը առաջնային դո-դեցիլմերկապտանի և նատրիումի պենտադեցիլսուլֆոնատի համար հավասար է 1:4: Քլորոպրենի պոլիմերացման ընթացքում մերկապտանի հավասարաչափ ծախսը մածուկի ձևով սխտեմ մտցնելու դեպքում բացատրվում է նրանով, որ ռեակցիաներին մասնակցում է գերազանցապես մերկապտանի այն մասը, որը լոկալացված է պոլիմերման հիմնական զոնայում (մեցելներում և էմուլգատորի շերտերում) և որի ծախսը լրացվում է ի հաշիվ պոլիմերացման զոնայից դուրս գտնվող մերկապտանի:

Ջրամիցելային ֆազը պատրաստելուց հետո սխտեմ մտցված մերկապտանը պրակտիկորեն չի ազդում սուլյուբիլացման վրա, հետևաբար չի բերում միցելների էֆեկտիվ ծավալի մեծացման:

THE INFLUENCE OF WATER-MICELLAR PHASE PREPARATION METHOD ON MONOMER SOLUBILIZATION

L. G. MELKONIAN, R. S. HAROUTYUNIAN and Ye. N. ATANASSIAN

The influence of the concentration of *n*-dodecylmercaptane (*n*-DM) and water-micellar phase preparation method on the solubilisation of styrol, ethylbenzene and chloroprene have been studied. It has been shown, that part of mercaptane molecules entere in the micellar „architecture“ when introduced as emulgator containing paste in the water phase thus increases the effective volume of the micelle. When mercaptane is introduced in the system after water-micellar phase preparation it does not practically affect the solubilisation and consequently does not lead to the increase of the effective size of micelles.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. V. Smith, R. H. Ewart, J. Chem. Phys., 16, 592 (1948).
2. С. С. Медведев, П. М. Хомиковский А. П. Шейнкер, Е. В. Заболотская, Г. Д. Бережной, Проблемы физ. химии, Госхимиздат, вып. 1, 1958, стр. 5; С. С. Медведев, Кинетика и механизм образований и превращений макромолекул, Изд. «Наука», М., 1968, стр. 5.
3. A. S. Dunn, Chemistry and Industry, 49, 1406 (1971).
4. Л. Г. Мелконян, Э. Л. Шакарян, А. А. Шагинян, А. М. Зарафян, Арм. хим. ж., 22, 1062 (1969).
5. Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 21, 187 (1968); Докт. дисс., ЕГУ, Ереван, 1967.
6. Л. Г. Мелконян, Э. Л. Шакарян, А. А. Шагинян, Арм. хим. ж., 22, 873 (1969); Э. Л. Шакарян, Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, там же, 23, 9 (1970).
7. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Р. А. Карапетян, Арм. хим. ж., 19, 733 (1966); Р. А. Карапетян, Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Арм. хим. ж., 25, 350 (1972); Р. А. Карапетян, Канд. дисс., ЕГУ, Ереван, 1973.

8. Р. А. Карапетян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 22, 360 (1969); там же, 21, 874 (1968); Уч. зап. ЕГУ, № 1, 25 (1970); там же, 194 (1969).
9. Л. Г. Мелконян, IV симпозиум «Полимеры-73», Варна, стр. 65. Уч. зап. ЕГУ, № 1. III (1970); Э. Л. Шакарян, канд. дисс., ЕГУ, Ереван, 1971.
10. Л. Г. Мелконян, И. А. Грицкова, А. А. Оганесян, Р. В. Багдасарян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 100 (1969); А. А. Оганесян, Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, И. А. Грицкова, Арм. хим. ж., 24, 284, 660, 765 (1971).
11. McBaip, O'Connor, J. Am. Chem. Soc., 62, 2855 (1940).
12. R. Patsiga, M. Litt, V. Stanet, J. Phys. Chem., 64, 801 (1960).