

## О ВЛИЯНИИ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ИОНОГЕННЫХ ЭМУЛЬГАТОРОВ НА КИНЕТИКУ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНА

Э. Л. ШАКАРЯН, Н. А. МЕЛКОНЯН и Л. Г. МЕЛКОНЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 22 VI 1976

Изучено влияние углеводородной цепи молекулы эмульгатора, полярной головки и наличия двойной связи в неполярном участке на кинетику полимеризации хлоропрена с применением в качестве эмульгаторов пальмитата, стеарата, олеата и алкилсульфоната натрия. Экспериментально подтверждено предположение о том, что структура молекулы эмульгатора влияет на кинетику полимеризации не непосредственно. Молекулы эмульгатора преимущественно влияют на структуру и эффективный объем самостоятельных действующих полимеризационных ячеек (СПЯ) и соответственно на характер солиubilизации и адсорбции компонентов в гидрофобном и гидрофильно-гидратированном участках СПЯ. Последнее уже определяет процесс полимеризации хлоропрена (очевидно, и других диеновых мономеров) в целом.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 13.

Медведев с сотр. [1] на основе обширного экспериментального материала высказали предположение о первостепенной роли слоев эмульгатора в кинетике эмульсионной полимеризации. Мелконян с сотр. [2—8] показали, что, действительно, основной зоной латексной полимеризации является слой эмульгатора. Однако исследования по регулированию молекулярного веса и молекулярновесового распределения полихлоропрена, а также данные по ингибированию вторичных реакций, протекающих внутри полимерно-мономерных (ПМ) частиц [2—7], показали, что допущение Медведева относительно наличия массообмена между слоями и соответственно рассмотрение реакции полимеризации как псевдогомогенного процесса в слоях не оправдываются. Адсорбированные на поверхности ПМ частиц соли эмульгатора являются самостоятельными действующими полимеризационными ячейками (СПЯ), имеющими жидкокристаллическую структуру и состоящими из двух участков—гидрофобного и гидрофильно-гидратированного, действующих как совместно, так и раздельно. Солюбилизация и адсорбция компонентов системы в этих участках слоя носят селективный характер и имеют предел насыщения. Солюбилизированные молекулы мономера и других реакционноспособных компонентов поляризуются и ориентируются как относительно молекул эмульгатора, так и относительно друг друга [2—7]. Состояние и кол-

лоидно-физические параметры мицелл и слоев эмульгатора определяются концентрацией эмульгатора, температурой, рН среды, примесями, добавками, электролитами, а также химической структурой эмульгатора. Все указанные факторы влияют на кинетику полимеризации не непосредственно, а через структуру слоя эмульгатора, его эффективный объем, характер сольubilизации и адсорбции компонентов системы в слоях.

В свете вышесказанного представлял определенный научный и прикладной интерес вопрос о влиянии химической структуры молекул эмульгатора на адсорбционные слои, а через слои эмульгатора на кинетику полимеризации.

По изучению влияния структуры эмульгатора на скорость и степень полимеризации имеется ряд работ [9—11]. Однако ни в одной из них не учтено то основное обстоятельство, что влияние структуры эмульгатора на кинетику полимеризации проявляется через слой.

Штаудингер [9], используя ионогенные эмульгаторы различных длин углеводородных цепей при эмульгаторной полимеризации бутадиена и стирола, обнаружил, что скорость полимеризации тем меньше, чем меньше длина цепи молекул эмульгатора. Автор предполагает, что заметное влияние длины углеводородной цепи на скорость полимеризации обусловлено изменением ККМ эмульгатора с изменением длины цепи.

Иного мнения придерживается Роб [10], исследовавший процесс полимеризации стирола с применением в качестве эмульгаторов децилсульфата и додецилсульфата натрия с одинаковым числом молей в мицеллярной форме. Оказалось, что в системе с эмульгатором  $C_{12}$  в первые 20 мин. скорость полимеризации в 8—10 раз больше скорости процесса с эмульгатором  $C_{10}$ . По мнению автора, инициирование полимеризации имеет место в водной фазе с адсорбцией эмульгатора на растущих полимерных цепях. Вследствие этого более длинноцепочные молекулы эмульгатора сильнее адсорбируются на поверхности раздела полимер—вода, что уменьшает коагуляцию частиц, а следовательно, и обрыв цепей. А это, как полагает Роб, приводит к увеличению скорости полимеризации.

Гопф и Факла [11], проведя наиболее систематические исследования по влиянию химической структуры эмульгатора на скорость и степень полимеризации винилхлорида, также констатировали увеличение скорости и степени полимеризации с увеличением длины цепи натриевых солей жирных кислот (от  $C_{10}$  до  $C_{18}$ ). С появлением в неполярном участке эмульгатора ненасыщенной связи (например, при применении олеата натрия) скорость полимеризации значительно падает. Падает также средневязкостный молекулярный вес полимера. Полученным данным авторы не дают никакой интерпретации.

По нашим представлениям, вид эмульгатора, определяя структуру слоя и его эффективный объем, влияет на характер сольubilизации и адсорбции реакционноспособных компонентов системы в соот-

ветствующих участках слоя и тем самым на кинетику полимеризации.

С целью проверки справедливости вышеизложенных предположений проведены опыты по полимеризации хлоропрена с применением различных ионогенных эмульгаторов. Работа велась в трех направлениях. Изучалось влияние на сольubilлизацию, скорость и степень полимеризации: 1—длины неполярного участка молекулы эмульгатора (для этого были выбраны эмульгаторы с одинаковыми полярными головками, но с разными длинами углеводородных цепей (пальмитат и стеарат натрия), 2—полярной головки при сохранении постоянства длины неполярного участка (пальмитат и пентадецилсульфонат натрия), 3—наличия двойной связи в углеводородной цепи молекулы эмульгатора (стеарат и олеат натрия).

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Полимеризация хлоропрена проводилась при  $40 \pm 1^\circ$  в среде воздуха. Все указанные выше эмульгаторы, кроме алкилсульфоната натрия среднего состава  $C_{15}H_{31}SO_3Na$  (E-30), приготовлены *in situ* растворением соответствующих кислот в мономере и дисперсии мономера в водном растворе NaOH. Эмульгатор E-30 очищался экстракцией метанолом и высушивался в вакууме. Во всех системах полимеризации эмульгаторы брались в эквивольных количествах—0,013 моля в мицеллярной форме ( $\approx 1,3\%$  по в. ф.). Инициатор—персульфат калия концентрации 0,4% по в.ф.—предварительно перекристаллизовывался из водного раствора и сушился в вакууме. Регулятор молекулярного веса—третичный додецилмеркаптан, вводился в мономерную фазу в концентрации 0,9%. Соотношение мономерной и водной фаз во всех опытах составляло 2:3 по объему. Молекулярные веса образцов полихлоропрена определялись вискозиметрически и рассчитывались по формуле

$$[\eta] = 1,6 \cdot 10^{-4} M^{0,70} \quad \text{при } 20^\circ [12].$$

Данные по сольubilлизации хлоропрена в водных растворах соответствующих эмульгаторов взяты из работы [13].

Из рис. 1 видно, что длина углеводородного участка молекулы эмульгатора значительно влияет на сольubilлизацию хлоропрена в мицеллах. В мицеллах длинноцепочного стеарата натрия сольubilлизация мономера примерно в 1,5 раза больше (кр. 1), чем в мицеллах более короткоцепочного пальмитата натрия (рис. 1, кр. 3). Соответственно скорость полимеризации также больше у стеарата (рис. 2, кр. 1), чем у пальмитата натрия (рис. 2, кр. 3).

Из сравнения кривых 3 и 4 рис. 1, 2, а также из данных таблицы следует, что при одинаковых условиях полимеризации вид полярной головки молекулы эмульгатора несущественно влияет на сольubilлизацию, скорость и степень полимеризации.

Очевидно, в пальмитате и алкилсульфонате натрия ионогенные группы  $\text{COO}^-$  и  $\text{SO}_3^-$  имеют примерно одинаковое сродство к воде и поэтому адсорбция реагентов эмульсионной системы в гидрофильно-гидратированном участке слоя для указанных эмульгаторов практически одинакова.

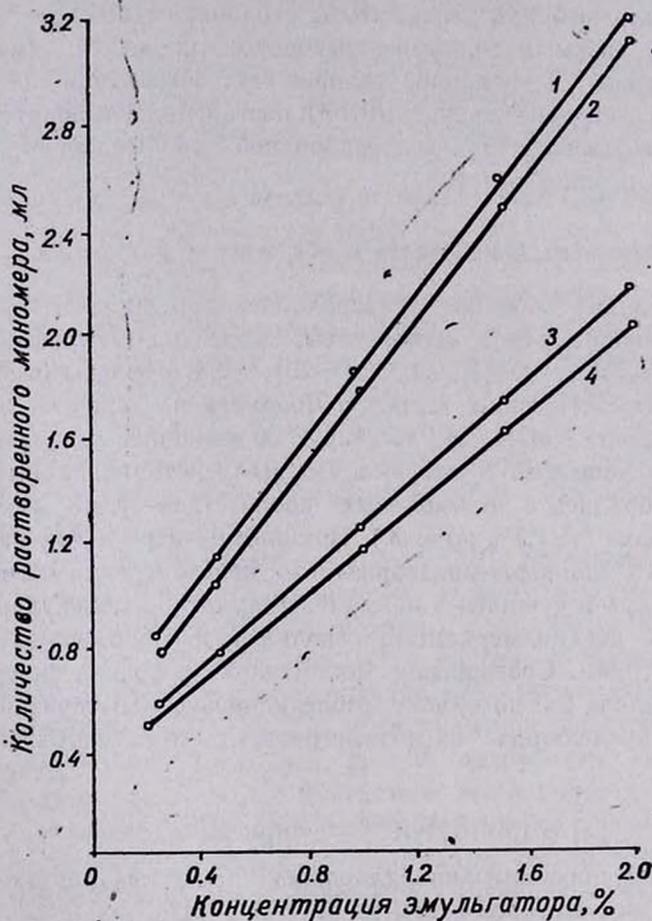


Рис. 1. Зависимость количества растворенного хлоропрена от концентрации эмульгатора: 1 — стеарат, 2 — олеат, 3 — пальмитат натрия, 4 — Е-30.

Наличие ненасыщенной связи в неполярном участке молекулы эмульгатора при сохранении длины углеводородной цепи несколько снижает солибилизацию (рис. 1, кр. 1, 2), скорость и степень полимеризации (рис. 2, кр. 1, 2, табл. ).

Таким образом, изменение структуры эмульгатора вызывает изменение состояния и эффективного объема слоя СПЯ и соответственно степени солибилизации и адсорбции компонентов системы в соответствующих участках слоя. Последнее определяет процесс полимеризации в целом.

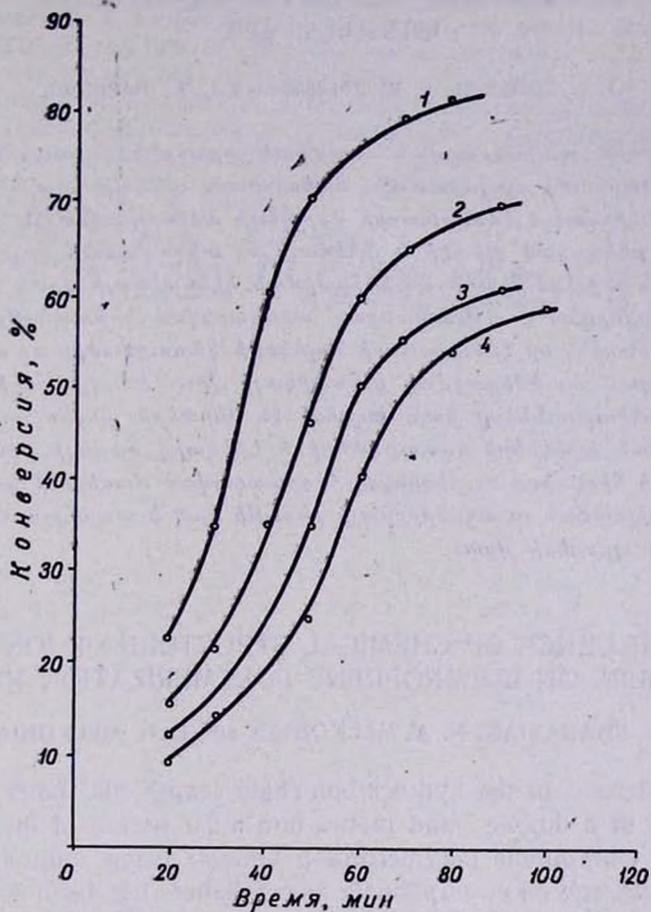


Рис. 2. Выход полимера во времени для эмульгаторов: 1 — стеарат, 2 — олеат, 3 — пальмитат натрия, 4 — E-30.

Таблица

Эмульгатор	Количество хлоропрена, солюбилизированного в 1,5% р-ре эмульгатора, мл	Скорость полимеризации, г, полимера / 100 мл в.ф. мин	Средневязкостный молекулярный вес, $M_v \cdot 10^{-3}$
Стеарат натрия $C_{17}H_{35}COONa$	2,30	0,93	550
Олеат натрия $C_{17}H_{33}COONa$	2,20	0,70	490
Пальмитат натрия $C_{15}H_{31}COONa$	1,50	0,50	460
Пентодецилсульфонат натрия $C_{15}H_{31}SO_3Na$	1,40	0,46	480

ԻՈՆՈԳԵՆ ԷՄՈՒԼՅԱՏՈՐՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ  
ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՔԼՈՐՈՊՐԵՆԵԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ  
ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ

Է. Լ. ՇԱԿԱՐՅԱՆ, Ն. Ա. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ և Լ. Դ. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ

Քլորոպրենի պոլիմերացման ժամանակ որպես էմուլզատորներ օգտագործելով նատրիումի պալմիտատը, ստեարատը, օլեատը և ալկիլսուլֆոնատը ուսումնասիրված է էմուլզատորի մոլեկուլի ածխաջրածնային շղթայի երկարության, բենոացած գլխիկի և շրեոացված տեղամասում կրկնակի կապի առկայության ազդեցությունը պոլիմերացման կինետիկայի վրա: Փորձնականորեն հիմնավորված է աշխատանքում առաջարկված ենթադրության ճշտությունն այն մասին, որ էմուլզատորի մոլեկուլի կառուցվածքը ոչ անմիջականորեն է ազդում պոլիմերացման կինետիկայի վրա: էմուլզատորի մոլեկուլի առանձնահատկությունները նախ ազդում են շերտերի ինքնուրույն գործող պոլիմերացման խցիկների կառուցվածքի և էֆեկտիվ ծավալի վրա, հետևաբար և շերտի հիդրոֆոր ու հիդրոֆիլ-հիդրատացված մասերում կոմպոնենտների սոլյուբիլացման ու ադսորբցիայի բնույթի վրա և ապա քլորոպրենի պոլիմերացման պրոցեսի վրա:

THE INFLUENCE OF CHEMICAL STRUCTURE OF IONOGEN  
EMULSIFIERS ON CHLOROPRENE POLYMERIZATION KINETICS

E. L. SHAKARIAN, N. A. MELKONIAN and L. G. MELKONIAN

The influence of the hydrocarbon chain length, the polar head, and the presence of a double bond in the non polar region of the emulsifier molecule on chloroprene polymerization kinetics using sodium palmitate, stearate, oleate, and alkyl sulphonate as emulsifiers has been investigated. The influence of the structure of the emulsifier molecule upon the polymerization kinetics was proved to be indirect. It first acts upon the structure and effective volume of independently functioning polymerization cells, and consequently upon the nature of solubilization and adsorption of the ingredients at hydrophobic and hydrophilic sites in the layers, and then, finally, upon the polymerization process of chloroprene.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. 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.
2. Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 21, 187 (1968); 19, 337 (1966).
3. Л. Г. Мелконян, Э. Л. Шакарян, А. А. Шагинян, А. М. Зарафян, Арм. хим. ж., 22, 1062 (1969).
4. 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).

5. 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).
6. Р. А. Карапетян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 22, 360 (1969); 21, 874 (1968); Уч. зап. ЕГУ, № 1, 25 (1970), там же 194 (1969).
7. Л. Г. Мелконян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 111 (1970).
8. 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 (1972).
9. J. J. Staudinger, Chem. Ind. (London), 1948, 563.
10. I. D. Robb, J. Polym. Sci., 7, 417 (1969).
11. H. Hopff, I. Fakla, Br. Polym. J., 2, 40 (1970).
12. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 19, 245 (1966).
13. Н. А. Мелконян, Л. Г. Мелконян, Э. Л. Шакарян, Арм. хим. ж., 25, 916 (1972).