

ВЛИЯНИЕ ПОЛИФОСФИТА НА ПРОЦЕСС МИЦЕЛЛЯРНО-ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНА

А. В. БАБАХАНЫАН, Ю. Е. НАЛБАНДЯН, Н. А. МУКМЕНЕВА,
 А. А. ШАГИНЯН и Л. Е. ТЕР-МИНАСЯН

Армянский педагогический институт им. Х. А. Абовяна,
 Ереванский государственный университет,
 Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова,
 Институт экспериментальной биологии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 VII 1977

Исследована мицеллярно-эмульсионная полимеризация хлоропрена с использованием в качестве стабилизатора—полифосфита (ПФ). Установлено, что равномерный расход стабилизатора, введенного в полимеризационную систему, достигается благодаря разграничению зон локализации молекул ПФ и инициатора в мицеллах и слоев эмульгатора путем введения *трет*-додецилмеркаптана (регулятор молекулярного веса полимеров) в структуру последних.

Рис. 4, библи. ссылок 4.

В последнее время в качестве термостабилизаторов и антиоксидантов начали применять фосфорорганические соединения [1]. Стабилизирующий эффект соединений трехвалентного фосфора обусловлен их высокой реакционной способностью, причем эти стабилизаторы могут участвовать в различных процессах, лежащих в основе стабилизации полимеров: в торможении окислительных процессов, в подавлении вырожденного разветвления цепи окисления и др.

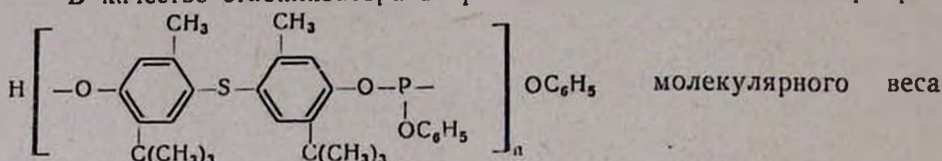
Однако стабилизирующее действие фосфорорганических стабилизаторов, как и стабилизаторов вообще, введенных в начале процесса в полимеризационную систему, должно определяться участием стабилизатора в различных стадиях процесса мицеллярно-эмульсионной полимеризации, причем наибольшее стабилизирующее действие следует ожидать при равномерном расходе стабилизатора в течение всего процесса полимеризации.

Наличие в мицеллах и слоях эмульгатора полимерно-мономерных частиц различных зон локализации [2] (гидрофильно-гидратированная и гидрофобная) компонентов полимеризационной системы (инициатор, стабилизатор, мономер, регулятор и т. д.) и зависимость закономерностей протекания процесса мицеллярно-эмульсионной полимеризации от распределения компонентов системы по зонам локализации [3] дают основание полагать, что скорость расхода стабилизатора можно регулировать посредством изменения соотношения компонентов в зонах локализации, чего можно достичь при введении в состав мицелл молекул додецилмеркаптана.

С этой целью нами исследована кинетика эмульсионной полимеризации хлоропрена в присутствии водорастворимого — ПК (персульфат калия — $K_2S_2O_8$), и масластворимого — ДАК (динитрил азонизомасляной кислоты), инициаторов.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В качестве стабилизатора впервые был использован полифосфит



2070, синтезированный в Казанском химико-технологическом институте. В качестве эмульгатора использовали пентадецилсульфонат натрия (Е-30)—технический продукт с 97% содержанием основного вещества, в качестве регулятора молекулярного веса полихлоропрена—трет-додецилмеркаптан (ДДМ), ПК—марки «х.ч.». Хлоропрен и ДАК очищались по методикам, приведенным в работе [4]. Дисперсионная среда: дистиллированная вода.

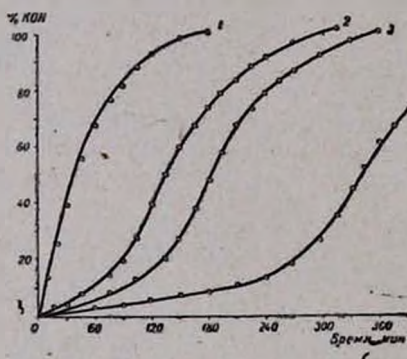


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации хлоропрена, инициированной ПК, полученные при подаче ДДМ в мономер, при разных концентрациях ПФ (% к весу мономера): 1 — 0; 2 — 0,03; 3 — 0,05, 4 — 0,07. ПК=0,6. ДДМ=0,9% к весу мономера.

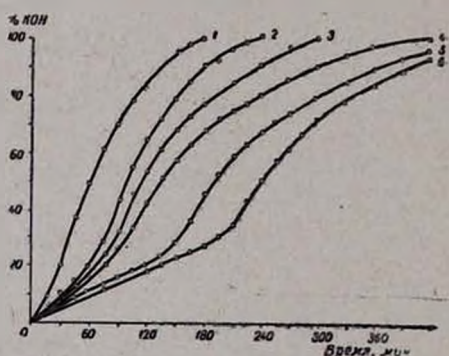


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации хлоропрена, инициированной ПК, полученные при подаче ДДМ в структуру мицелл, при разных концентрациях ПФ (% к весу мономера): 1 — 0; 2 — 0,01; 3 — 0,02; 4 — 0,03; 5 — 0,04; 6 — 0,05. ПК=0,6. ДДМ=0,9% к весу мономера.

Процесс полимеризации осуществляли в атмосфере воздуха при $40 \pm 1^\circ$, концентрации Е-30 относительно водной фазы 3%, соотношении фаз 1,25:1 и концентрации инициатора и регулятора соответственно 0,6 и 0,9% по мономеру. Регулятор (ДДМ) вводился в систему либо с мономером, либо с эмульгатором.

На рис. 1 и 2 приведены кинетические кривые полимеризации хлоропрена в присутствии водорастворимого инициатора—ПК, полученные при разных концентрациях ПФ, при подаче ДДМ как в мономерную фазу (рис. 1), так и в слой эмульгатора (рис. 2). Как видно из рис. 1, наличие ПФ в системе приводит к появлению индукционного периода полимеризации, величина которого резко увеличивается с ростом концентрации ПФ, что свидетельствует о сильно ингибирующей роли ПФ. Однако при этом ПФ практически не влияет на скорость стационарного этапа полимеризации. Величина индукционного периода и скорости стационарного этапа практически не зависят от способа введения ДДМ в систему. На основании этих закономерностей можно полагать, что ПФ преимущественно локализован в зоне иницирования полимеризации, т. е. незначительно в водной фазе (ввиду практической нерастворимости ПФ в воде) и преимущественно в гидрофильно-гидратированной зоне мицелл и слоев эмульгатора, что и приводит к расходу ПФ в начальной стадии полимеризации. При этом необходимо отметить, что введение ДДМ в структуру мицелл и слоев эмульгатора не приводит к заметному изменению закономерностей полимеризации, что указывает на неизменность зоны локализации ПФ от способа введения ДДМ в систему.

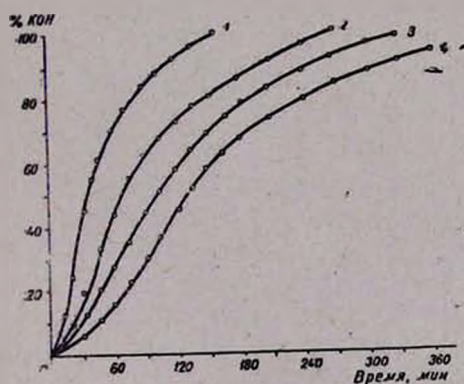


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации хлоропрена, инициированной ДАК, полученные при подаче ДДМ в мономер, при разных концентрациях ПФ (% к весу мономера): 1—0; 2—0,03; 3—0,05; 4—0,07. ДАК=0,6, ДДМ=0,9% к весу мономера.

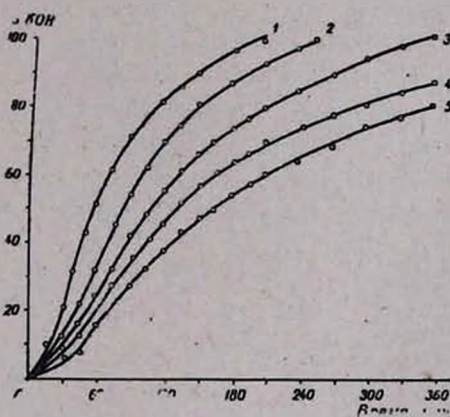


Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации хлоропрена, инициированной ДАК, полученные при подаче ДДМ в структуру мицелл, при разных концентрациях ПФ (% к весу мономера): 1—0; 2—0,01; 3—0,03; 4—0,05; 5—0,09. ДАК=0,6, ДДМ=0,5% к весу мономера.

На рис. 3 и 4 приведены кинетические кривые полимеризации хлоропрена в присутствии маслорастворимого инициатора (ДАК), полученные при подаче ДДМ в мономерную фазу (рис. 3) и в слой эмульгатора (рис. 4). Как видно из рис. 3, в случае полимеризации, инициированной ДАК, по сравнению с полимеризацией иницииро-

ванной ПК резко уменьшается продолжительность индукционного периода. При этом наблюдается уменьшение скорости стационарного этапа полимеризации с концентрацией ПФ. Данные рис. 3 указывают на существование разграничения зон локализации молекул ПФ и ДАК. Как ранее было установлено [3], молекулы ДАК локализуются как в гидрофильно-гидратированной, так и в гидрофобной зонах мицелл, в то время как из вышесказанного следовало, что ПФ преимущественно локализуется в гидрофильно-гидратированной зоне мицелл и слоев эмульгатора (рис. 1, 2). Вследствие разграничения зон локализации ПФ и ДАК свободные радикалы, образующиеся в гидрофильной зоне мицелл и слоев эмульгатора, быстро реагируют с молекулами ПФ, локализованными в той же зоне, в то время как свободные радикалы, генерирующиеся в гидрофобной зоне могут начать рост материнской цепи с последующим ее обрывом на молекулах ПФ. При этом акт ингибирования может происходить только при переходе свободно-радикального конца макромолекулы в зону локализации ПФ.

Если сделанное предположение верно, то введение ДДМ в структуру мицелл и слоев эмульгатора должно привести к уменьшению продолжительности индукционного периода или мицеллярного этапа полимеризации и к большей зависимости скорости стационарного этапа полимеризации от концентрации ПФ, т. е., при введении ДДМ в мицеллы происходит резкое уменьшение концентрации ДАК в гидрофильно-гидратированной зоне мицелл [3]. И действительно, как видно из рис. 4, на кинетических кривых полимеризации, полученных при введении ДДМ в структуру мицелл и слоев эмульгатора, полностью отсутствует индукционный период полимеризации, одновременно наблюдается увеличение падения скорости стационарного этапа полимеризации с концентрацией ПФ. Эти данные указывают на то, что в последнем случае ПФ играет преимущественно роль замедлителя, расходуемого в течение всего процесса полимеризации.

Таким образом, равномерного расхода стабилизатора ПФ в течение процесса полимеризации можно достичь разграничением зон локализации молекул стабилизатора и инициатора (ДАК) в мицеллах и слоях эмульгатора, что имеет место при введении молекул ДДМ в структуру мицелл.

ՊՈԼԻՑՈՍՖԻՏԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՔԼՈՐՈՊԵՆԻ
ՄԻՑԵԼԱՅԻՆ-ԷՄՈՒԼՍԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՎՐԱ

Ա. Վ. ԲԱԲԱԽԱՅԱՆ, Յ. Ե. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ, Ե. Ա. ՄՈՒԿՄԵՆՅԱՆ,
Ա. Ա. ՇԱՀԻՆՅԱՆ և Լ. Ե. ՏԵՐ-ՄԻՆԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է քլորոպրենի միցելային-էմուլսիոն պոլիմերումը, որպես կայունացուցիչ օգտագործելով պոլիֆոսֆիտը (ՊՖ)։

Ցույց է տրված, որ կայունացուցիչի հավասարաչափ ծախսը պոլիմերման ընթացքում պայմանավորված է ՊՖ-ի և հարուցիչի մոլեկուլների, միցելներում և էմուլսիոն շերտերում կուտակման զոնաների տարադատման, որը տեղի է ունենում ի շնորհիվ միցելների մեջ երբ.-դոդեցիլմերկապտանի ներմուծման:

THE INFLUENCE OF POLYPHOSPHITE ON THE PROCESS OF - MICELLAR-EMULSION POLYMERIZATION OF CHLOROPRENE

A. V. BABAKHANIAN, Yu. E. NALBANDIAN, N. A. MUKMENIOVA,
A. A. SHAHINIAN and L. E. TER-MINASSIAN

Micellar-emulsion polymerization of chloroprene using polyphosphite (Ph) as a stabilizer was investigated.

It was shown that the steady expense of the stabilizer during the polymerization was conditioned by the separation of localization zones of Ph and initiator molecules in the micelles and in the emulsifier layer taking place due to the introduction of tert-dodecylmercaptan into the micelles.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. М. Терман, Л. С. Кочнева, Усп. хим. 41, 1876 (1972).
2. А. А. Шагинян, О. М. Айвазян, Ю. Е. Налбандян, Кол. ж., 3, 605 (1977).
3. А. А. Шагинян, Ю. Е. Налбандян, А. В. Бабаханян, Л. Г. Мелконян, Высокомолекуляр. соед., Б19, 912 (1977).
4. Р. В. Багдасарян, А. Дж. Барсегян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 22, 1035 (1969).