

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ СЛОЕВ ЭМУЛЬГАТОРА НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

### II. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ БЕЗИНИЦИАТОРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭМУЛЬГАТОРА

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

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

Поступило 17 III 1970

Проведена эмульсионная полимеризация хлоропрена в инертной среде с применением неионогенного эмульгатора Ц-35, в отсутствие иницирующих веществ. Установлено, что слой эмульгатора является не только основным местом протекания элементарных актов полимеризации, но и зоной, где ориентационно-поляризационные эффекты приводят к активации сопряженно растворенных молекул мономера и в определенных условиях вызывают самопроизвольную полимеризацию.

Выведено уравнение зависимости скорости эмульсионной самопроизвольной полимеризации хлоропрена от концентрации эмульгатора, хорошо согласуемое с экспериментальными данными.

Рис. 2, библиограф. ссылок 4.

В предыдущей работе [1] было показано, что при эмульсионной полимеризации хлоропрена и стирола слой эмульгатора создает условия самопроизвольной полимеризации без применения иницирующих веществ.

Эти результаты объяснялись физической моделью эмульсионной системы, предложенной Мелконяном [2], согласно которой молекулы мономера в слоях эмульгатора определенным образом ориентированы относительно друг друга и поляризованы, что повышает активность сольблигированных молекул мономера и в определенных условиях приводит к коллективным актам с образованием мономерных бирадикалов. Надо полагать, что образование растущих бирадикалов групповым актом станет вероятным и термодинамически выгодным, когда число молекул мономера, участвующих в коллективном акте, больше 4. Известно, что при соединении молекул мономера в каждой молекуле разрывается одна двойная связь и из двух таких связей образуется одинарная. При этом потеря энергии приблизительно составляет 40 ккал/моль и ничем не компенсируется. Но когда молекулы мономера присоединяются группой и число молекул в группе больше 4, то процесс становится термодинамически выгодным и приводит к положительному тепловому эффекту.

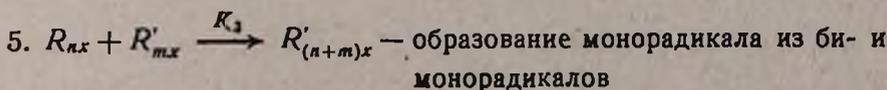
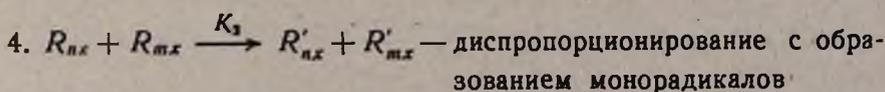
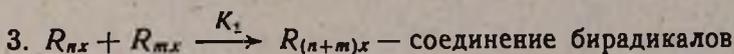
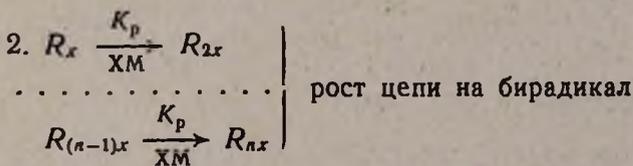
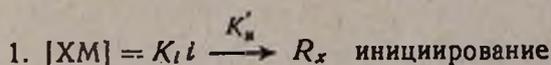
Если исходить из представления о том, что в эмульсионных системах основную роль играет объем гидрофобного участка слоя эмульгатора, то станет очевидным, что вероятность образования бирадикалов непосредственно связана с наличием слоя эмульгатора в системе при определенной длине углеводородной цепи молекулы эмульгатора. Отсюда, концентрация первичных бирадикалов в системе будет пропорциональна кон-

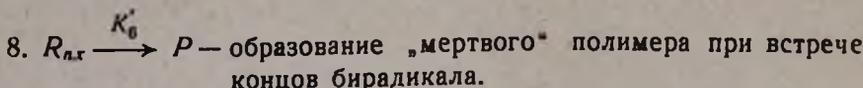
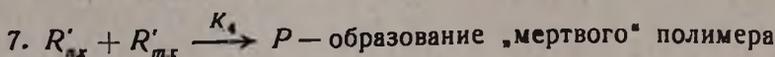
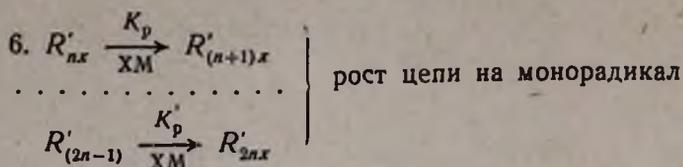
центрации эмульгатора. С этой точки зрения представляет интерес установление зависимости скорости безынициаторной полимеризации хлоропрена от концентрации эмульгатора.

Согласно уточненной модели эмульсионной полимеризации [3], слой эмульгатора на каждой полимерно-мономерной частице является самостоятельно действующей полимеризационной ячейкой (ПЯ). Число групп по X молекул мономера [XM] в одной ПЯ пропорционально числу молекул эмульгатора в одной ПЯ:  $[XM] = K_1 i$ . Если учесть и то, что в системах с неионогенными эмульгаторами весь мономер находится в полимерно-мономерных частицах [4] и отдельная мономерная фаза отсутствует, то можно полагать, что скорость самопроизвольной полимеризации должна быть пропорциональной числу растущих цепей в одной ПЯ и числу ПЯ в единице объема системы. Очевидно, что при самопроизвольном иницировании из групп по X молекул мономера должны образоваться бирадикалы и рост цепи осуществится преимущественно на бирадикалах. Следовательно, число образовавшихся бирадикалов в одной ПЯ будет пропорционально числу групп молекул мономера по  $X > 4$ , т. е.  $[XM] = K_1 i$  и общая скорость самопроизвольной полимеризации станет пропорциональной числу бирадикалов в одной самостоятельно действующей полимеризационной ячейке ( $R_x$ ) и числу таких ячеек в единице объема системы (N).

Скорость полимеризации будет зависеть также и от числа монарадикалов в ПЯ. Однако, поскольку монарадикалы могут образоваться только из бирадикалов при их взаимодействии по реакции диспропорционирования, то в конечном счете скорость процесса определится суммарной концентрацией бирадикалов, пока гидрофобная часть слоя эмульгатора насыщена мономером.

Исходя из вышеизложенного, процесс самопроизвольной полимеризации можно выразить схемой:





Так как вероятность реакции 8 весьма мала, в дальнейшем она не будет рассматриваться.

Если в одной ПЯ суммарное число бирадикалов длиной  $x, 2x \dots nx$  и  $mx$  обозначим через  $R_2$ , а число монорадикалов —  $R_1$ , то общую скорость полимеризации ( $V$ ) можно выразить так:

$$V = K_p X N R_2 + K'_p X N R_1 \quad (1)$$

Скорость образования монорадикалов, согласно реакциям 4 и 5, в конечном счете определяется концентрацией бирадикалов, значит,  $R_1 = K_5 R_2$ . Подставляя это значение в уравнение (1), получим:

$$V = (K_p + K'_p K_5) X N R_2 = K' N R_2, \quad (2)$$

где  $(K_p + K'_p K_5) X = K'$  — для данной системы при постоянных условиях постоянная величина.

Изменение числа бирадикалов в ПЯ определится так:

$$dR_2/dt = K'_n K_i i - K_1 R_2^2 - K_2 R_2^2 - K_3 K_5 R_2^2 - K_4 K_5^2 R_2^2 \quad (3)$$

$$dR_1/dt = K'_n K_i i - (K_1 + K_2 + K_3 K_5 + K_4 K_5^2) R_2 \quad (4)$$

Обозначая  $K'_n K_i = K_n$ , а  $(K_1 + K_2 + K_3 K_5 + K_4 K_5^2) = K_0$ , из уравнения (4) для стационарного этапа полимеризации получим

$$K_n i = K_0 R_2^2 \quad \text{или} \quad R_2 = (K_n i / K_0)^{0.5} \quad (5)$$

Подставляя значение  $R_2$  в уравнение (2), получим:

$$V = K' (K_n / K_0)^{0.5} N i^{0.5} = K' (K_n / K_0)^{0.5} N i. \quad (6)$$

Поскольку на стационарном этапе для данной системы  $K' (K_n / K_0)^{0.5} = K$  — постоянная величина, кроме того, если критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) данного эмульгатора  $C_x$ , а его концентрация в системе  $C_0$ , то получим  $(C_0 - C_x) = N i$ . Тогда уравнение (6) примет вид

$$V = K (C_0 - C_x). \quad (7)$$

Из уравнения (7) следует, что скорость самопроизвольной полимеризации прямо пропорциональна мицеллярной концентрации эмульгатора в первой степени. Для систем, где  $C_0 \gg C_x$ , получим

$$V = K C_0. \quad (8)$$

Очевидно, что уравнения (7) и (8) корректны при  $C_0 < \text{ККСМ}$  и когда гидрофобные участки слоя эмульгатора насыщены мономером. Здесь ККСМ—критическая концентрация структурирования мицелл для данного эмульгатора.

С целью проверки уравнения (8) на него проводилась серия опытов по эмульсионной безынициаторной полимеризации хлоропрена.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Очистка продуктов производилась по методике, описанной в работе [1]. В качестве эмульгатора применялся полиоксиэтилированный цетиловый спирт со степенью оксиэтилирования 35 (Ц—35).

Скорость полимеризации хлоропрена измерялась dilatометрическим методом в бескислородных условиях при  $50^\circ$ . Количество эмульгатора в полимеризационной системе изменялось двумя способами: изменением концентрации эмульгатора и изменением соотношения фаз (мономер. водная фаза).

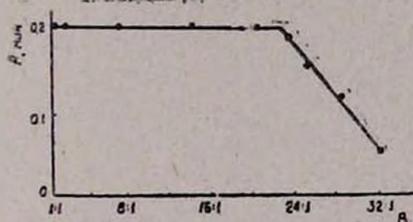


Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации хлоропрена A (г полимера/100 мл вод. фазы) от соотношения фаз B (водная/мономерная). Водная фаза — 4%-ный раствор эмульгатора (Ц-35). Температура  $50^\circ$ .

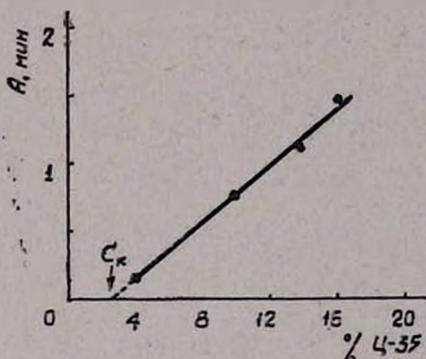


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации хлоропрена A (г полимера/100 мл вод. фазы) от концентрации эмульгатора (Ц-35). Соотношение фаз 1:2. Температура  $50^\circ$ .  $C_k$  — критическая концентрация мицеллообразования при данных условиях.

Из рисунка 1 видно, что в широком интервале изменения соотношения фаз скорость полимеризации изменяется линейно, т. е. скорость на единицу объема водной фазы остается постоянной. Если при применении неионогенных эмульгаторов отдельная мономерная фаза отсутствует [4], а изменение соотношения фаз не приводит к изменению числа полимерно-мономерных частиц в единице объема водной фазы, то оно не должно влиять на скорость полимеризации. Эти данные хорошо согласуются с уравнением (7). Точка перегиба на рисунке 1, очевидно, соответствует такому состоянию системы, когда имеющееся количество мономера недостаточно для насыщения углеводородных участков слоя эмульгатора и  $X < 4$ .

Линейная зависимость скорости полимеризации от концентрации эмульгатора при постоянстве соотношения фаз (рис. 2) говорит в пользу наших рассуждений и хорошо согласуется с уравнением (7).

Макрорадикалы, очевидно, могут реагировать и с двойными связями соседних макрорадикалов и макромолекул, а это приведет к частичному разветвлению и сшиванию полимера. Тот факт, что уже при 10—15% -ной конверсии растворимость полученного полимера составляет не более 40%, а средневязкостный молекулярный вес растворимой части образца колеблется в пределах 6—8 миллионов, наводит нас на такое предположение.

Из-за методологических затруднений методом ЭПР пока не удается обнаружить радикалы, но радикальный характер процесса вряд ли вызывает сомнение. В пользу этого говорит тот факт, что радикальный ингибитор—гидрохинон, полностью приостанавливает процесс.

Данные исследования дают основание полагать, что слой эмульгатора является не только основным местом протекания элементарных актов полимеризации, но и зоной, где ориентационно-поляризационные эффекты приводят к активации сопряженно растворенных молекул мономера и в определенных условиях вызывают самопроизвольную полимеризацию.

ԷՄՈՒԼԳԱՏՈՐԻ ՇԵՐՏԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՅԻՆ ԱՌԱՆՁԱՆԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ և ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՎՐԱ

II. ՔՆՐԱԳՐԵՆԻ ԱՆՀԱՐՈՒՑԻՉ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԱՐԳՈՒԹՅԱՆ ԿԱԽՈՒՄ  
ԷՄՈՒԼԳԱՏՈՐԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՅԻՑ

Ա. Ա. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Լ. Գ. ՄԵԼԹՈՆՅԱՆ, Ռ. Վ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ և Ի. Ա. ԳՐԻՑԿՈՎԱ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Կատարված է քլորապրենի էմուլսիոն պոլիմերացում ինքու միջավայրում, ոչոնական էմուլգատորի առկայությամբ և հարուցիչների բացակայությամբ:

Ցույց է տրված, որ էմուլգատորի շերտը հանդիսանում է ոչ միայն այն տիրույթը, ուր տեղի են ունենում պոլիմերացման տարրական ակտերը, այլև այնպիսի մի միջավայր, որտեղ բեռնացման և փոխդասավորման երևույթի շնորհիվ բարձրանում է մոնոմերի սոլյուբիլիտի մոլեկուլների ռեակցիոն ակտիվությունը և որոշակի պայմաններում տեղի է ունենում ինքնաբերական պոլիմերացում:

Արտածված է էմուլգատորի կոնցենտրացիայից կախված քլորապրենի ինքնաբերական էմուլսիոն պոլիմերացման արագության հավասարում, որը լավ համընկնում է փորձերի տվյալների հետ:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. Г. Мелконян, И. А. Грицкова, А. А. Оганесян, Р. В. Багдасарян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 100 (1969).
2. Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 21, 187, (1968); 19, 338 (1966).
3. Л. Г. Мелконян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 111 (1970).
4. А. В. Зуйков, Диссертация, МИТХТ, 1969.