

678.743 + 678.763

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ЭМУЛЬСИОННОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

**II. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ХЛОРОПРЕНА И ХЛОРИСТОГО ВИНИЛИДЕНА**

***T. Кришан, M. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев***

В настоящем сообщении приведены данные, полученные при изучении кинетики полимеризации хлоропрена и хлористого винилидена в эмульсиях\*. Эти мономеры были выбраны потому, что свойства их полимеров различны. Как известно, хлоропрен образует полимер, хорошо растворимый в своем мономере. Поливинилиденхлорид не растворяется и не набухает в мономере, и его полимерные частицы находятся в застеклованном состоянии. Такие свойства полимеров позволяют ожидать топохимических особенностей реакции, а следовательно, расширения сведений о протекании процесса полимеризации в эмульсиях.

**Экспериментальная часть**

Хлоропрен освобождали от стабилизатора перегонкой в вакууме, промывали несколько раз 10%-ным раствором соды, затем водой и высушивали. Сухой хлоропрен дважды перегоняли в атмосфере азота, после чего использовали в опытах.

Хлористый винилиден перегоняли, затем освобождали от следов ингибитора при помощи 10%-ного раствора щелочи, промывали водой, высушивали и вновь перегоняли в атмосфере азота.

Перекись бензоила содержала 99,7—99,8% активной перекиси.

Надсернокислый калий содержал 99,5—99,7% активной перекиси.

Перекись водорода перед работой освобождали от стабилизатора перегонкой на холоду в вакууме.

Перборат натрия каждый раз применяли свежий, полученный окислением водного раствора буры перекисью водорода.

Динитрил азотомасляной кислоты многократно перекристаллизовывали из метилового спирта.

Эмульгатор МК (натриевые соли сульфокислот парабиновых углеводородов среднего состава  $C_{15}H_{31}SO_3Na$ ) многократно очищали от следов  $NaCl$  и  $Na_2SO_4$  при помощи метилового спирта.

Лаурат натрия получали из химически чистой лауриновой кислоты.

Изучение кинетики полимеризации хлоропрена проводили дилатометрическим методом на установке, описанной в [1].

Кинетику полимеризации хлористого винилидена исследовали двумя методами: а) методом дозировки мономера через газовую фазу [2], б) ампульным методом.

В обоих случаях опыты проводили в условиях исключения кислорода воздуха из зоны реакции. Особое внимание было обращено на воспроизводимость получаемых результатов.

**Результаты опытов**

Изучали зависимость скорости полимеризации хлоропрена и хлористого винилидена от природы и концентрации инициаторов и эмульгаторов.

\* В опытах с хлористым винилиденом принимал участие И. Шимон.

Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации хлоропрена:  $a$  — от концентрации эмульгатора. Соотношение водной и органической фаз = 2 : 1.

1 — эмульгатор МК, инициатор надсернокислый калий, 0,0125 г/100 мл водной фазы, 30°; 2 — эмульгатор лаурат натрия, инициатор перекись бензоила, 0,025 г/100 мл водной фазы, 40°; 3 — эмульгатор МК, инициатор перекись бензоила, 0,025 г/100 мл водной фазы, 40°; 4 — кривая, вычисленная по уравнению  $w = k c_{\text{ин}}^{0,5}$

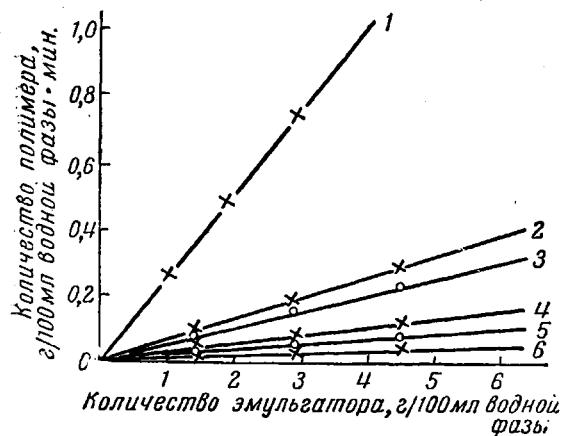
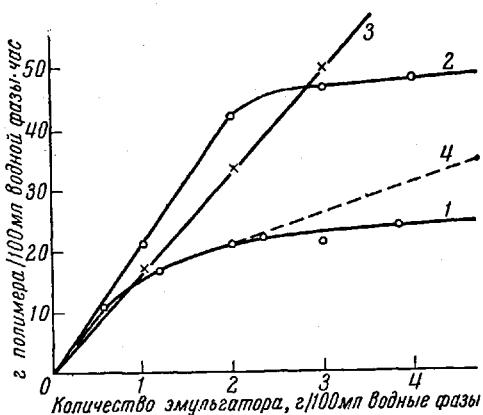


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации хлористого винилидена при 50° от концентрации эмульгатора:

1 — эмульгатор МК, инициатор надсернокислый калий 0,5 г/100 мл водной фазы; 2 — эмульгатор лаурат натрия, инициатор надсернокислый калий 0,5 г/100 мл водной фазы; 3 — эмульгатор МК, инициатор перборат натрия, 0,0228 г/100 мл водной фазы; 4 — эмульгатор МК, инициатор перекись бензоила 0,4 г/100 мл водной фазы; 5 — эмульгатор МК, инициатор перекись водорода 0,57 г/100 мл водной фазы; 6 — эмульгатор МК, инициатор цинктирил азосизомасляной кислоты, 0,3 г/100 мл водной фазы

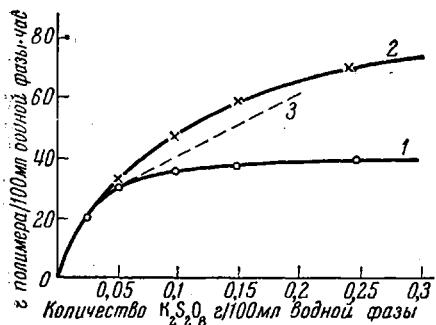


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации хлоропрена от концентрации надсернокислого калия при 50°:

1 — эмульгатор лаурат натрия, 0,5 г/100 мл водной фазы; 2 — эмульгатор МК, 1 г/100 мл водной фазы; 3 — кривая, вычисленная по уравнению  $w = k c_{\text{ин}}^{0,5}$

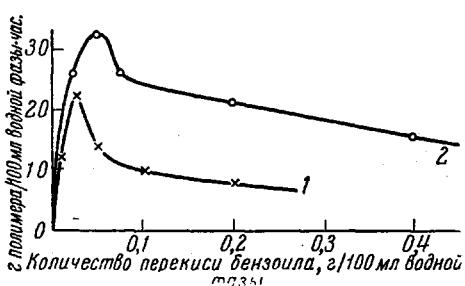


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации хлоропрена от концентрации перекиси бензоила при 50°:

1 — эмульгатор МК, 1 г/100 мл водной фазы; 2 — эмульгатор лаурат натрия, 1 г/100 мл водной фазы

На рис. 1 и 2 приведена зависимость скорости полимеризации хлоропрена и хлористого винилидена от концентрации эмульгатора.

Из данных, представленных на рис. 1, можно видеть, что наблюдаются те же закономерности как и в случае метилметакрилата (см. [1]). Так, при полимеризации хлоропрена в присутствии перекиси бензоила скорость реакции пропорциональна концентрации эмульгатора в первой степени. В случае лаурата натрия (рис. 1, кривая 2), если концентрация его больше 2 г/100 мл водной фазы, скорость становится независимой от концентрации эмульгатора, что объясняется образованием полимолекулярных слоев мыла на поверхности полимерных частиц. При применении надсернокислого калия (рис. 1, кривая 1) скорость пропорциональна концентрации эмульгатора в степени 0,5. При больших концентрациях эмульгатора постепенно скорость становится постоянной.

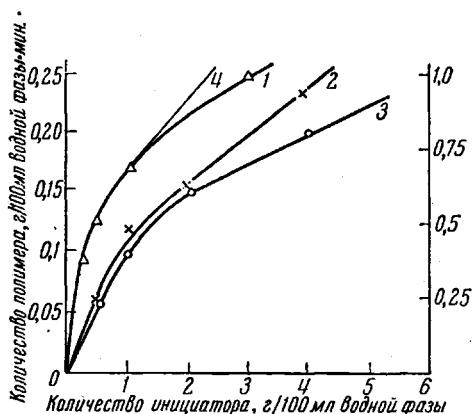


Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации хлористого винилидена от концентрации инициатора при 50°:

1 — инициатор надсернокислый калий, эмульгатор МК, 2 г/100 мл водной фазы; 2 — инициатор перекись бензоила, эмульгатор МК, 3 г/100 мл водной фазы; 3 — инициатор динитрол азоксомасличной кислоты, эмульгатор МК, 3 г/100 мл водной фазы; 4 — кривая, вычисленная по уравнению  $w = k_0 c^{0.5}$ . Правая ося концентрации для кривой 1

При полимеризации хлоропрена с эмульгатором МК в присутствии перекиси бензоила скорость пропорциональна концентрации эмульгатора во всем интервале исследованных концентраций (рис. 1, кривая 3). В случае полимеризации хлористого винилидена (см. рис. 2) в присутствии как масло-, так и водорастворимых инициаторов скорость полимеризации пропорциональна концентрации эмульгатора в первой степени.

Такое отличие от полимеризации метилметакрилата и хлоропрена обусловлено, по-видимому, стеклообразным состоянием поливинилиденхлорида.

Данные, полученные при полимеризации хлоропрена и хлористого винилидена с различными количествами инициаторов, представлены на рис. 3—5. Из рис. 3 видно, что, как и в случае метилметакрилата (см. [1]), при применении надсернокислого калия и эмульгатора МК скорость полимеризации хлоропрена зависит от концентрации инициатора в степени 0,5 (кривая 2). Если же эмульгатором является лаурат натрия, то с увеличением концентрации надсернокислого калия скорость становится постоянной (кривая 1).

Совсем другой характер имеет кривая, выражющая зависимость скорости реакции от концентрации перекиси бензоила (см. рис. 4). В области малых концентраций инициатора скорость резко возрастает, проходит через максимум и при дальнейшем увеличении концентрации инициатора постепенно падает. Такая зависимость скорости от концентрации инициатора наблюдалась и другими исследователями [3].

При исследовании зависимости скорости полимеризации хлористого винилидена от концентрации инициатора (см. рис. 5) в области малых концентраций инициатора соблюдается зависимость скорости от концентрации инициатора в степени 0,5, а в области больших концентраций инициатора показатель степени приближается к 0,25.

## Обсуждение результатов

Подводя итог рассмотрению данных, полученных при изучении кинетики полимеризации в эмульсиях метилметакрилата, хлоропрена и хлористого винилидена, можно сделать вывод, что на топографию реакции сильно влияют не только свойства мономера, но и образующегося из него полимера.

Действительно, сопоставляя предложенную Медведевым схему протекания реакции полимеризации [4] с полученными в данной работе результатами, можно видеть, что при полимеризации хлоропрена (как и метилметакрилата, см. [1]) под действием надсернокислого калия с эмульгатором МК имеет место следующая зависимость:

$$w = k c_{\text{эм}}^{0.5} c_{\text{ин}}^{0.5},$$

где  $w$  — скорость,  $c_{\text{эм}}$  и  $c_{\text{ин}}$  — концентрации эмульгатора и инициатора.

Такая зависимость соответствует случаю, когда водорастворимый инициатор образует свободные радикалы в водной фазе и скорость их захвата адсорбционными слоями эмульгатора преобладает над скоростью их рекомбинации. Наблюдающаяся в некоторых случаях при больших концентрациях инициатора постоянная скорость полимеризации объясняется, как указывалось раньше, наличием двух конкурирующих видов обрыва полимерных цепей.

Как метилметакрилат, так и хлоропрен образуют полимеры, хорошо растворимые в своих мономерах, вследствие чего адсорбционные слои эмульгатора одинаково прочно удерживаются как на поверхности полиметилметакрилата, так и полихлоропрена.

Другой характер реакции наблюдается при полимеризации хлористого винилидена, который образует полимер, не растворимый в своем мономере. При применении в качестве инициаторов надсернокислого калия, перекиси водорода и пербората натрия (см. рис. 2 и 5) скорость полимеризации хлористого винилидена описывается уравнением

$$w = k c_{\text{эм}} c_{\text{ин}}^n,$$

где  $0.5 > n > 0.25$ .

Такая зависимость имеет место, вероятно, потому, что эмульгатор недостаточно прочно удерживается на поверхности застеклованных частиц поливинилиденхлорида. Вследствие этого первичные радикалы инициатора сравнительно мало адсорбируются эмульгатором и поэтому большая часть их сразу рекомбинирует. Если же применялись масло-растворимые инициаторы (перекись бензоила или динитрил азоизомасляной кислоты), то скорость полимеризации хлористого винилидена описывается уравнением

$$w = k c_{\text{эм}}^{0.5} c_{\text{ин}}$$

В этом случае растворенный в мономере инициатор сначала адсорбируется эмульгатором, где происходит распад на свободные радикалы и встреча с мономером, т. е. инициирование. Дальнейший рост и обрыв цепей полимера происходит также в поверхностных слоях эмульгатора.

## Выводы

1. Исследована кинетика полимеризации хлоропрена и хлористого винилидена в эмульсиях в присутствии эмульгатора МК и лаурата натрия с различными масло- и водорастворимыми инициаторами.
2. Показано, что при полимеризации хлоропрена в присутствии над-

сернокислого калия наблюдаются те же закономерности, которые имели место при полимеризации метилметакрилата.

3. При полимеризации хлоропрена в присутствии перекиси бензоила, независимо от применяемого эмульгатора, кривая изменения скорости от концентрации инициатора имеет максимум.

4. При полимеризации хлористого винилидена наблюдаются отличные от хлоропрена закономерности вследствие того, что эмульгатор недостаточно прочно удерживается на поверхности застеклованных частиц полимера.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
22 IX 1961

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Кришан, В. Ф. Маргаритова, С. С. Медведев, Высоко-молек. соед., 5, 535, 1963.
2. А. П. Шейкер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 97, 111, 1954.
3. Т. М. Гриценко, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 30, 1238, 1956.
4. С. С. Медведев, Symposium on Macromolecular Chemistry, 1957.

#### CORRELATIONS IN EMULSION POLYMERIZATION.

#### II. POLYMERIZATION OF CHLOROPRENE AND VINYLIDENE CHLORIDE

*T. Krishan, M. F. Margaritova, S. S. Medvedev*

#### S u m m a r y

A study has been made of the emulsion polymerisation kinetics of chloroprene and vinylidene chloride in the presence of the emulsifier MK (sodium paraffin sulfonates) and sodium laurate. For chloroprene, potassium persulfate and benzoyl peroxide served as initiators. With vinylidene chloride 3 water-soluble initiators (potassium persulfate, sodium perborate and hydrogen peroxide and 2 oil-soluble initiators (benzoyl peroxide and azobisisobutyronitrile) were used. The rate of reaction for chloroprene in the presence of potassium persulfate is proportional to the first power of the emulsifier concentration. The curve expressing the dependence of the polymerization rate of chloroprene upon the benzoyl peroxide concentration displays a maximum. The same regularities are observed with potassium persulfate in the polymerization of chloroprene as in the case of methyl methacrylate. The dependence of the rate upon the initiator concentration is expressed by the equation  $w = k \cdot c_{in}^n$ , where  $n$  varies from 0.5 to 0. In the emulsion polymerization of vinylidene chloride the rate is determined by the equation  $w = k \cdot s_{em} c_{in}^n$ , where  $0.5 > n > 0.25$ . The specific features in the polymerization of vinylidene chloride are due to its formation of a polymer insoluble in the monomer, resulting in a weakly held emulsifier on the surface of the polymer particles. The results obtained in the course of the work are in accord with the conception of the mechanism of emulsion polymerization being developed by Medvedev and collaborators.