

6. Англ. пат. 846616, РЖХим. 1961, 9Л143.
7. Ю. В. Митин, Ж. органич. химии, 28, 3302, 1958.
8. Е. Бладт, Мономеры, Изд-во иностр. лит., 1951.
9. В. Корножицкий, Органические перекиси, Изд-во иностр. лит., 1961.
10. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правиков, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Практическое руководство по определению молекулярных весов полимеров, «Химия», 1964.
11. И. Н. Быкова, Н. А. Казаряп, А. П. Крешков, Титрование в неводных средах, «Химия», 1967.
12. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд-во АН СССР, 1959.
13. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, т. 1, «Химия», 1965, стр. 207.

УДК 541.64:547.322

РАДИАЦИОННО-ИНИЦИИРОВАННАЯ ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛХЛОРИДА В ПРИСУТСТВИИ КАТИОНОГЕННЫХ ЭМУЛЬГАТОРОВ

*А. М. Смирнов, В. И. Луховицкий, Р. М. Поздеева,
В. Л. Карпов*

Детальное исследование эмульсионной полимеризации винилхлорида (ВХ) в присутствии катионогенных эмульгаторов представляет теоретический интерес с точки зрения влияния положительно заряженных поверхностно-активных веществ на кинетику гетерофазной полимеризации ВХ.

Методика эксперимента аналогична описанной в работе [1]. В качестве катионогенных эмульгаторов применяли цетилпиридинийхлорид (МРТУ 6-09-4211-67), цетилпиридинийбромид (ТУ 31-376-62, ЧССР), цетилтриметиламмонийбромид (ТУ-31-377-62, ЧССР), алкамон ОС-2 (смесь бензолосульфонатов метилдиэтиламинометильных производных диэтиленгликоловых эфиров высших жирных спиртов). Изучение кинетики полимеризации проводили в широком диапазоне концентраций эмульгатора.

Из рис. 1, а видно, что при концентрациях эмульгатора ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ), кинетические кривые имеют три участка, которые, как и для анионогенных эмульгаторов, отражают

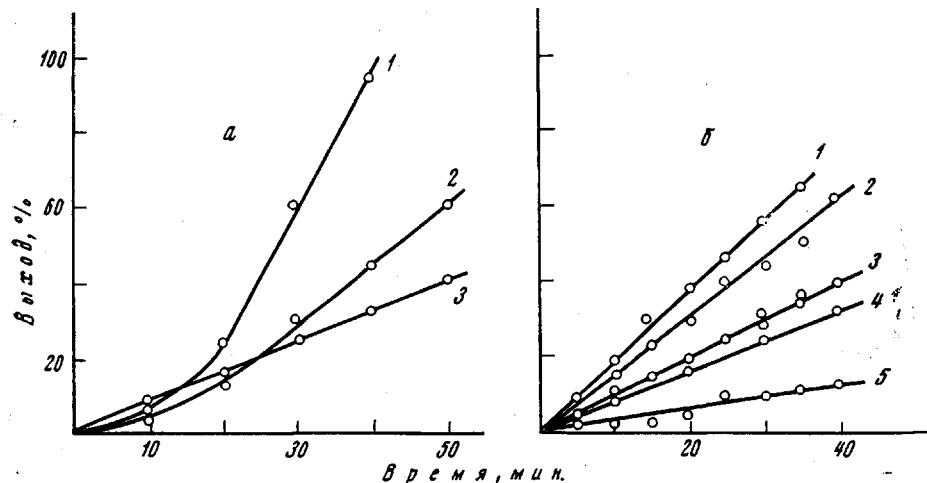


Рис. 1. Зависимость выхода полимера от времени облучения при различных концентрациях эмульгаторов:

а: цетилпиридинийхлорид, цетилпиридинийбромид, цетилтриметиламмонийбромид с концентрациями: 1—0,01, 2—0,1, 3—1 вес. %; б: цетилпиридинийхлорид с концентрациями: 1—5, 2—3, 3—2, 4—1 и 5—0 вес. %

три стадии процесса полимеризации. На кинетических кривых, полученных при концентрациях эмульгатора выше ККМ, характерно отсутствие участка нарастания скорости полимеризации (рис. 1, б).

Скорость полимеризации в присутствии цетилпиридинийхлорида, цетилпиридинийбромида и цетилтриметиламмонийбромида возрастает при увеличении концентрации эмульгаторов до 0,005 вес. % (рис. 2). В диапазоне концентраций поверхностно-активных веществ 0,005—0,01 вес. % скорость постоянна. При концентрациях эмульгаторов выше 0,01 вес. % скорость полимеризации резко уменьшается и достигает минимального значения при концентрациях 0,2—0,5 вес. % (близких по величине ККМ). Скорость полимеризации при концентрациях эмульгатора выше ККМ зависит от количества поверхностно-активного вещества в степени 0,6. Нами отмечалось [2], что скорость полимеризации при концентрациях эмульгатора ниже ККМ (0,005—0,01 вес. %) значительно превышает скорость полимеризации, полученную в присутствии поверхностно-активных веществ, взятых при концентрациях выше ККМ (5 вес. %).

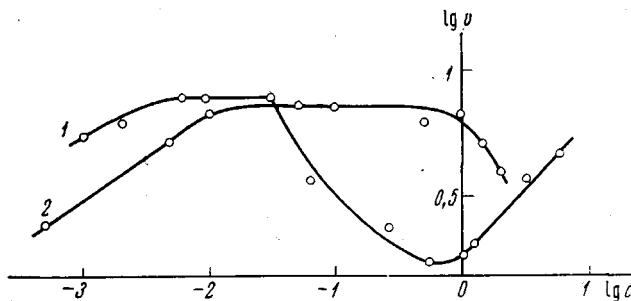


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации от концентрации цетилпиридинийхлорида, цетилпиридинийбромида и цетилтриметиламмонийбромида (1) и алкамона ОС-2 (2)

То обстоятельство, что скорость полимеризации минимальна при концентрациях эмульгатора, близких по величине ККМ, по-видимому, связано с различием в механизмах стабилизации и формирования латексных частиц. Следует отметить, что скорости полимеризации в диапазоне концентраций эмульгаторов 0,005—0,01 вес. % близки к величинам скоростей, полученным в присутствии анионогенных эмульгаторов при тех же условиях.

Для эмульгатора алкамон ОС-2 падение скорости полимеризации наблюдается при концентрациях, значительно превышающих ККМ ($\text{ККМ} = 0,25 \text{ вес. \%}$) (рис. 2). Это обстоятельство, очевидно, связано с различием в строении гидрофобной части молекулы эмульгатора, в которой имеются гидрофильные группы, по сравнению с остальными поверхностно-активными веществами.

Нами было показано [3], что в случае полимеризации ВХ при концентрациях эмульгатора выше ККМ образуются не латексы, а грубодисперсные взвеси полимера в воде. При полимеризации ВХ в присутствии катионогенных эмульгаторов при концентрациях значительно ниже ККМ латекса не образуется. После прекращения облучения на стенке стеклянной ампулы образуется слой полимера.

При химическом и УФ-инициировании процесса полимеризации ВХ в водном растворе катионогенного эмульгатора образуются устойчивые латексы [2]. Латексы, полученные инициированием перекисью водорода (0,2 вес. %) в 5%-ном водном растворе цетилпиридинийхлорида, были помещены в зону облучения. Оказалось, что под действием ионизирующего излучения происходит частичная коагуляция латексов, содержащих избыток мономера. Латексы, не содержащие мономера, при облучении не коагулируют.

С целью выбора материала для реактора-полимеризатора мы изучали влияние металла (нержавеющая сталь) на скорость полимеризации и устойчивость латекса. Металлическую пластинку помещали в стеклянную ампулу с эмульсией. Проверку влияния металла проводили в присутствии как катионных (положительно заряженных), так и анионных (отрицательно заряженных) эмульгаторов (концентрация эмульгатора в системе 0,01 вес. %, мощность дозы 70 рад/сек, водный модуль=1:4, температура 25°). Было установлено, что введение металлической пластины в реакционную смесь не влияет на скорость полимеризации, но существенно сказывается на устойчивости латекса после прекращения облучения.

В ампуле, содержащей раствор анионогенного эмульгатора, весь полимер налипает на металлическую пластинку, но не налипает на стеклянную поверхность стенки ампулы; латекс отсутствует. На металлической пластинке, помещенной в раствор катионогенного эмульгатора, образуется тонкий слой полимера в виде пудры. Остальной поливинилхлорид (ПВХ) находится между стенкой ампулы и металлической пластинкой и на стенке ампулы.

Отсутствие латекса при концентрациях эмульгатора выше ККМ, налипание полимера на металлическую пластинку в случае анионогенного эмульгатора и наличие только тонкого слоя полимера на пластинке в растворе катионогенного эмульгатора, по нашему мнению, связаны со специфическим воздействием ионизирующего излучения на латексные системы. Тот факт, что скорость полимеризации ВХ при концентрациях катионогенных эмульгаторов значительно ниже ККМ превышает скорость в присутствии эмульгаторов с концентрациями выше ККМ, по-видимому, можно объяснить перезарядкой латексных частиц под действием ионизирующего излучения.

Изучение полимеризации ВХ при концентрациях катионогенных эмульгаторов значительно ниже ККМ показало, что основные закономерности процесса полностью совпадают с полученными в присутствии анионогенных эмульгаторов при тех же условиях. Так, скорость полимеризации в присутствии 0,01 вес. % цетилпиридинийхлорида зависит от мощности дозы в степени 0,5. Температурная зависимость скорости полимеризации подчиняется уравнению Аррениуса. Суммарная энергия активации процесса полимеризации (температурный интервал 0—47°) равна 5 ккал/моль.

Научно-исследовательский
физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
1 III 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Смирнов, В. И. Луховицкий, Р. М. Поздеева, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., Б13, 747, 1971.
2. А. М. Смирнов, В. И. Луховицкий, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., Б14, 6, 1972.
3. А. М. Смирнов, В. И. Луховицкий, В. Л. Карпов, Химия высоких энергий, 5, 470, 1971.