

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XV

СОЕДИНЕНИЯ

1973

№ 6

УДК 541.64:547.322

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА В ПРИСУТСТВИИ НЕМИЦЕЛЛООБРАЗУЮЩЕГО ЭМУЛЬГАТОРА

Г. И. Шилов, А. И. Кириллов, А. И. Крымова

Процесс эмульсионной полимеризации винилхлорида (ВХ) с применением не образующих мицелл эмульгаторов, очевидно, не может быть объяснен теорией Смита — Эварта [1], поскольку в данном случае исключается наличие мицелл в реакционной среде.

С целью изучения особенностей полимеризации в присутствии таких эмульгаторов, в частности определения места инициирования процесса, мы исследовали полимеризацию ВХ в присутствии 2-этилгексилсульфата натрия (ЭГС) $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$.

Экспериментальная часть

Полимеризацию ВХ проводили в четырехлитровом стальном автоклаве, в который загружали 2050 г водного раствора ($\text{pH} = 9,0—9,6$), содержащего 0,13 вес.% перекиси водорода и 0,047—0,52 вес.% ЭГС к мономеру. Автоклав вакуумировали, продували чистым азотом, повторно вакуумировали и загружали 675 г ВХ. Полимеризацию до заданной глубины превращения проводили при $60 \pm 1^\circ$. Полимер выделяли коагуляцией латекса сернокислым алюминием, остатки коагулянта и эмульгатора удаляли промывкой водой до отрицательной реакции на ионы SO_4^{2-} .

Конверсию ВХ рассчитывали по весу полимера, выделенного из латекса. Солюбилизирующую способность ЭГС определяли по методу [2], зависимость поверхностного натяжения от концентрации по методике [3]. Площадь молекулы ЭГС и степень защищенности определяли кондуктометрическим титрованием [4]. Размеры латексных частиц измеряли методом электронной микроскопии [5]. Концентрация латексных частиц была рассчитана, исходя из электронно-микроскопических измерений. Средневязкостный молекулярный вес находили по формуле $[\eta] = 8,9 \cdot 10^{-5} M_n^{0,85}$ [6]. Среднечисленный M_n — осмометрическим методом [7] в дихлорэтане. ЭГС в исходном растворе и в конечном латексе определяли колориметрическим методом с метиленовым голубым [8]. Латекс высушивали до постоянного веса и экстрагировали водой до отрицательной реакции на ЭГС с метиленовым голубым. Экстракт анализировали на содержание ЭГС. Ошибка была равна ± 15 отн.%.

Результаты и их обсуждение

Определение солюбилизирующей способности, а также зависимости поверхностного натяжения растворов ЭГС от его концентрации указывает на то, что он не является коллоидно-растворимым поверхностью-активным веществом. С водой ЭГС образует истинные растворы. В то же время молекулы ЭГС адсорбируются на границе полимер — вода, причем площадь его молекулы, по данным кондуктометрических измерений, оказалась равной $10—13 \text{ \AA}^2$.

Молекулы ЭГС имеют подвижный атом водорода при третичном углеродном атоме, который легко отрывается как первичными гидроксил-ради-

калами, так и растущими полимерными радикалами с образованием малоактивных радикалов. Это подтверждается исследованием распада перекиси водорода в водных растворах ЭГС (рис. 1). Разложение перекиси водорода в присутствии ЭГС замедляется пропорционально его концентрации, что можно объяснить подавлением цепного механизма распада перекиси водорода в присутствии ингибитора — ЭГС.

При проведении полимеризации ВХ в присутствии ЭГС наблюдается индукционный период, который возрастает с увеличением концентрации эмульгатора. Однако при увеличении интенсивности перемешивания индукционный период исчезает (рис. 2). Это можно объяснить, допустив, что реакция инициирования полимеризации ВХ гидроксил-радикалами и начальный период роста полимерных цепей (до выделения твердой полимерной фазы) протекают в водной фазе. При увеличении концентрации ЭГС вслед за насыщением поверхности раздела мономер — вода увеличивается концентрация растворенных в воде молекул ЭГС, которые, взаимодействуя со свободными радикалами, образуют подвижные в воде малоактивные радикалы $C_4H_9C(C_2H_5)OH_2OSO_3Na$, отрывающие кинетическую цепь за счет реакции рекомбинации. С увеличением интенсивности перемешивания и, следовательно, с развитием поверхности раздела фаз концентрация молекул ЭГС в воде уменьшается при одновременном уменьшении индукционного периода.

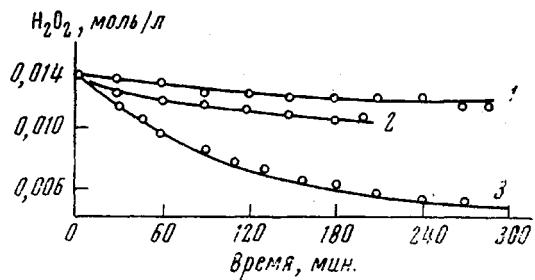


Рис. 1. Разложение перекиси водорода в присутствии 5,3 (1), 0,25 (2), 0% ЭГС (3)

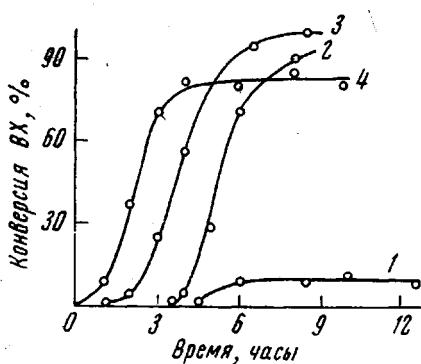


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость конверсии ВХ от времени
ЭГС, %: 1 — 0,52; 2 — 0,177; 3, 4 — 0,047; скорость перемешивания 180 (1—3) и 220 об/мин (4)

Рис. 3. Зависимость диаметра латексных частиц от конверсии ВХ. Пояснения см. рис. 2

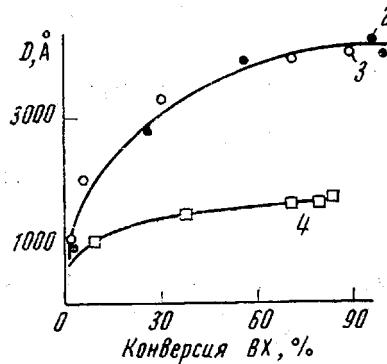


Рис. 3

Когда же с появлением твердой фазы молекулы ЭГС адсорбированы на поверхности полимерных частиц, наряду с функцией защиты частиц от коагуляции, они выполняют роль передатчика кинетической цепи-регулятора молекулярного веса полимера. Именно поэтому M_n и M_w поливинилхлорида (ПВХ) остаются постоянными на всей глубине процесса, при этом полимер характеризуется значительной однородностью по молекулярным весам (таблица).

Концентрация латексных частиц, молекулярный вес и степень неоднородности латексов (D_w/D_n) и ПВХ (\bar{M}_n/\bar{M}_w)

Концентрация ЭГС, % к ВХ	Скорость перемешивания, об/мин	Концентрация частиц $c \cdot 10^{-12}$, см $^{-3}$	D_w/D_n	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_n/\bar{M}_w
0,047	180	4	1,01	44	30	1,5
0,117	180	4	1,03	44	30	1,5
0,52	180	4	1,02	45	35	1,3
0,047	220	55	1,25	48	38	1,3

ПВХ, полученный на начальных стадиях полимеризации (при конверсии 0,3–2,8%), когда защищенность полимерных частиц эмульгатором достаточно высока (более 90%), содержит ~1,5% серы и 50–52% хлора

и практически нерастворим в циклогексаноне. В то же время содержание ЭГС в конечном латексе убывает до 50% от исходного, это свидетельствует о вхождении молекулы ЭГС в состав образующегося полимера.

Из рис. 3 и таблицы видно, что в отличие от полимеризации ВХ с мицеллообразующими эмульгаторами [1, 9], концентрация и размер латексных частиц не зависят от концентрации эмульгатора (если эта концентрация выше 0,5%). Интенсивность же перемешивания реакционной массы оказывает большое влияние на размер, а следовательно, и на концентрацию латексных частиц.

Обращает на себя внимание высокая монодисперсность латексов (рис. 4), особенно при малых скоростях перемешивания, на что указывает близкая к единице величина отношения средневесового диаметра частиц (D_w) к среднечисленному (D_n).

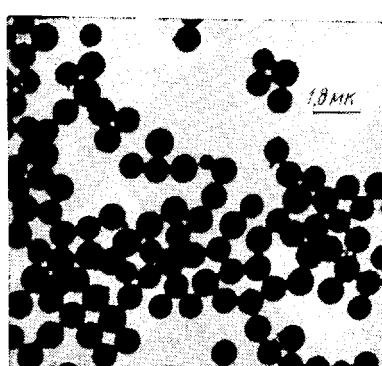


Рис. 4. Электронная микрофотография латекса ПВХ, полученного в присутствии 0,117% ЭГС

особенно при малых скоростях перемешивания к единице величина отношения средневесового диаметра частиц (D_w) к среднечисленному (D_n).

Выводы

Эмульсионная полимеризация винилхлорида в присутствии 2-этилгексилсульфата натрия характеризуется рядом особенностей, обусловленных истинной растворимостью эмульгатора в воде и наличием подвижного атома водорода в молекулах 2-этилгексилсульфата натрия. Иницирование полимеризации осуществляется в водной фазе, концентрация и размер частиц определяются интенсивностью перемешивания, полимер отличается малой неоднородностью по молекулярным весам на всей глубине процесса.

Поступила в редакцию
10 IX 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. W. V. Smith, R. H. Ewart, J. Chem. Phys., **16**, 592, 1948.
2. А. Н. Юрченко, Р. В. Кучер, Коллоидн. ж., **13**, 226, 1951.
3. А. И. Крымова, А. И. Кириллов, Г. И. Шилов и др., Пласт. массы, 1969, № 6, 10.
4. S. H. Maron, M. E. Elder, J. N. Ulerich, J. Colloid. Sci., **9**, 89, 1954.
5. W. H. Maklay, E. M. Ginder, J. Colloid. Sci., **18**, 343, 1963.
6. H. Grohn, H. H. Binh, Plaste und Kautschuk, **2**, 63, 1961.
7. И. М. Кошелева, М. Н. Кусаков, Высокомолек. соед., **8**, 656, 1966.

8. Ф. Критчфилд, Анализ основных функциональных групп в органических соединениях, «Мир», 1965.
9. H. Gerrens, W. Fink, E. Köhlein, International Symposium of Macromolecular Chemistry, Prague, 1965.

INVESTIGATION OF THE EMULSION POLYMERIZATION
OF VINYL CHLORIDE IN THE PRESENCE
OF NONMICELLE-FORMING EMULSIFIER

G. I. Shilov, A. I. Kirillov, A. I. Krymova

Summary

The emulsion polymerization of vinyl chloride (VC) in the presence of nonmicelle-forming emulsifier sodium 2-ethylhexylsulfate (SS) has been studied. This process is characterized by a number of peculiarities associated with the true solubility of the emulsifier in water and the presence of a labile hydrogen atom in the molecule of SS. The initiation of polymerization occurs in the aqueous phase. At a large SS concentration, polymerization does not take place owing to the interaction of SS molecules with free radicals to form low-activity radicals $C_4H_9\dot{C}(C_2H_5)CH_2OSO_3Na$, which are responsible for the kinetic chain termination due to recombination. When a solid polymer phase appears SS molecules act as the kinetic chain transfer agents. The polymer and the latex obtained have a low degree of heterogeneity.