

3. Изучены термомеханические свойства спин-меченых ПЭ и определены значения времен корреляции меток, привитых к ПЭ.

4. Получены новые иминоксильные кремнийорганические би- и три-радикалы.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
23 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Раддиг, А. Б. Шапиро, Э. Г. Розанцев, Высокомолек. соед., **Б14**, 685, 1972.
2. М. Б. Нейман, Э. Г. Розанцев, В. А. Голубев, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 548.
3. Э. Г. Розанцев, Свободные иминоксильные радикалы, изд-во «Химия», 1970, стр. 43, 122.
4. O. Griffith, D. Cornell, H. McConnell, J. Chem. Phys., **43**, 2909, 1965.
5. Б. И. Сухоруков, А. М. Вассерман, Л. А. Козлова, А. Л. Бучаченко, Докл. АН СССР, **77**, 454, 1967.

УДК 541.64:547.322

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНА, ИНИЦИРОВАННОЙ ВОДОРАСТВОРIMЫМ ИНИЦИATOROM, В ПРИСУТСТВИИ НЕИОННЫХ ЭМУЛЬГАТОРОВ

*А. А. Оганесян, И. А. Грицкова, Р. В. Багдасарян,
Л. Г. Мелконян*

Эмульсионная полимеризация виниловых и диеновых мономеров, инициированная водорастворимыми инициаторами в присутствии неионных поверхностно-активных веществ, изучена мало, а имеющиеся немногочисленные данные в основном носят качественный характер [1, 2].

Данная работа посвящена изучению зависимости скорости полимеризации и средних молекулярных весов от концентрации персульфата калия в присутствии цетиловых спиртов различной степени оксиэтилирования.

Хлоропрен ректифицировали на лабораторной ректификационной колонне с числом теоретических тарелок 12. Ректифицированный хлоропрен полимеризовали в атмосфере азота до глубины ~20%, после чего перегоняли. Свежеперегнанный хлоропрен переконденсировали в реакционную систему. Эмульгаторы — цетиловый спирт со степенью оксиэтилирования 35, 30, 20 (С-35, С-30, С-20); чистоту эмульгаторов проверяли по измерению удельной электропроводности.

Надсернокислый калий марки х.ч. многократно перекристаллизовывали.

Чистоту *n*-додецилмеркаптана определяли амперометрическим титрованием.

Исследование кинетики полимеризации проводили дилатометрическим методом. Заполнение дилатометров мономером и раствором эмульгатора осуществляли в бескислородных условиях.

Средние молекулярные веса определяли вискозиметрическим методом в растворе бензола и рассчитывали по уравнению

$$[\eta] = 1,6 \cdot 10^{-4} M^{0,7} \quad [3, 4] \quad (1)$$

В работах [5—7] было сделано предположение о том, что полимеризация хлоропрена в присутствии оксиэтилированных цетиловых спиртов в основном протекает в трех зонах: в объемах гидрофильного и гидрофобного

го участков слоя эмульгатора и в объеме полимерно-мономерных (ПМ) частиц.

Естественно предположить, что когда в такую систему вводится водорастворимый инициатор ($K_2S_2O_8$), он может расположиться в двух зонах ПМ-частиц: адсорбироваться на поверхности и проникнуть в объем гидрофильного участка слоя эмульгатора.

Если принять, что сродство $K_2S_2O_8$ к поверхности больше, чем к объему гидрофильной части, то количеством его в объеме гидрофильной части можно пренебречь.

Предполагая, что адсорбированные молекулы инициатора равномерно распределены на поверхности ПМ-частиц, равновесие такой системы можно описать адсорбционным уравнением Лангмюра. Тогда количество адсорбированного инициатора на поверхности ПМ-частиц можно определить из следующих выражений:

$$J_s = J_\infty \frac{sJ}{as + J} \text{ или } J_s = J_\infty \frac{bsJ}{s + bJ}, \quad (2)$$

где J_∞ — концентрация инициатора, при которой поверхность слоя эмульгатора s насыщена инициатором; a , b — адсорбционные коэффициенты.

Уравнение (2) не полностью определяет количество адсорбированного инициатора, так как в нем не учтено то, что на поверхности раздела фаз могут адсорбироваться также молекулы регулятора и мономера.

На рисунке, *a* приведены данные зависимости скорости полимеризации от концентрации инициатора, полученные при постоянной концентрации эмульгатора. Кривые 1–3 соответствуют скоростям полимеризации, полученным в присутствии эмульгаторов С-35, С-30, С-20, взятых в эквимольных количествах. Как видно из рисунка, во всех случаях достигается область независимости скорости полимеризации от концентрации инициатора, иначе говоря, достигается насыщение поверхности ПМ-частиц молекулами $K_2S_2O_8$. С увеличением степени оксиэтилирования (т. е. увеличением эффективной площади молекулы эмульгатора на поверхности ПМ-частиц) насыщение передвигается в сторону больших концентраций инициатора. Следовательно, можно думать, что на поверхности одной молекулы эмульгатора может адсорбироваться более чем одна молекула инициатора.

С этой точки зрения представляют интерес данные, полученные при полимеризации хлоропрена в присутствии тех же эмульгаторов, но взятых в таких количествах, чтобы в системе была реализована одна и та же поверхность раздела фаз (рисунок, *a*, кривые 1, 1').

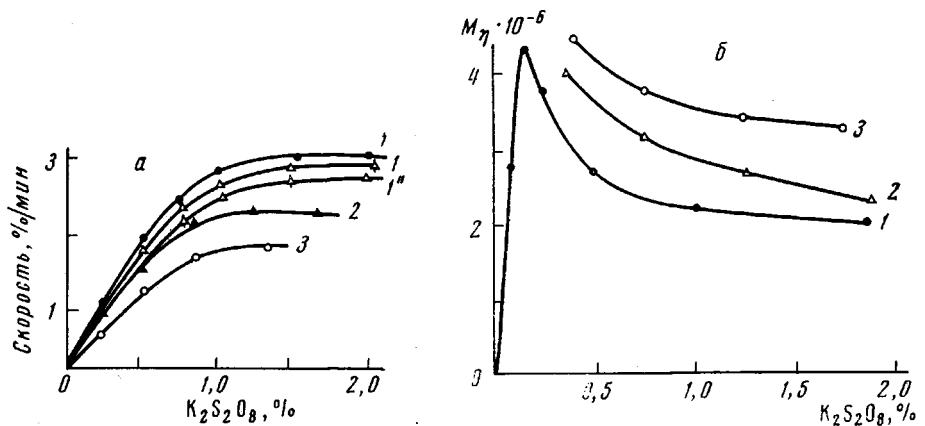
Принимая, что площадь, занимаемая эмульгатором С-35 на поверхности ПМ-частиц, равна 194 \AA [8] и, следовательно, реализуемая в системе поверхность (при концентрации С-35, равной $0,22 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дл}$ водной фазы) равна $0,427 N_A \cdot \text{\AA}^2$ (где N_A — число Авогадро), концентрации С-30 и С-20 были равны $0,26 \cdot 10^{-2}$ и $0,38 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дл}$ водной фазы соответственно.

Как видно из рисунка, *a*, скорость полимеризации хлоропрена в присутствии С-35, С-30 и С-20 практически одинакова.

С увеличением степени оксиэтилирования эмульгатора молекулярные веса полимеров уменьшаются (рисунок, *b*).

Предполагая, что в акте инициирования участвуют в основном первичные радикалы, образующиеся при распаде инициатора на поверхности ПМ-частиц, можно думать, что при низкой степени оксиэтилирования они пройдут меньшее расстояние для попадания в основную зону полимеризации. При наличии мономера в гидрофильном участке слоя инициирование начинается именно на этом участке, и образовавшиеся в этой зоне олигомерные радикалы можно рассматривать как первичные для основной (гидрофобной) зоны полимеризации.

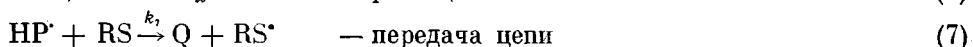
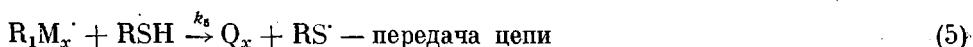
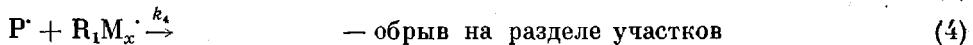
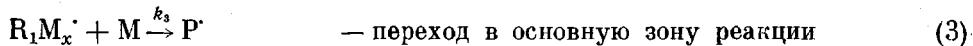
С ростом степени оксиэтилирования увеличивается объем гидрофильной части эмульгатора и, следовательно, вероятность квадратичного обрыва олигомерных радикалов, что должно естественно привести к уменьшению



Зависимость скорости полимеризации (а) и M_n (б) хлоропрена от концентрации $K_2S_2O_8$ при 40° с эмульгаторами С-35 (1); С-30 (1', 2) и С-20 (1'', 3); соотношение фаз мономер : вода = 1 : 3, концентрация эмульгатора $c \cdot 10^{-3}$ = 2,2 (1—3); 2,64 (1') и 3,8 моль/дл водной фазы (1'')

молекулярного веса полимеров. Кроме этого, уменьшение молекулярного веса связано и с реакциями передачи цепи, наличие которых обусловлено присутствием меркаптана.

Учитывая топохимические и кинетические особенности полимеризации хлоропрена в исследуемых системах, инициируемых водорастворимым инициатором, процессы, протекающие в гидрофильном участке слоя и на границе раздела гидрофильно-гидрофобного слоя эмульгатора, можно представить в виде следующей схемы последовательных реакций:



Обозначения: $R_1 \cdot$ — первичный радикал; x — малая величина; $R_1M_x \cdot$ — олигомерный растущий радикал; $P \cdot$ — растущий радикал в гидрофобном участке слоя эмульгатора; RSH — меркаптан; k_1 — k_9 — константы соответствующих реакций.

Как следует из схемы, образование низкомолекулярных полимеров будет определяться соотношением реакций (2), (5) и (9).

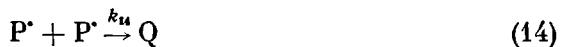
На рисунке, б (кривая 1) приведена зависимость молекулярного веса полимеров от концентрации персульфата калия в широком интервале его концентраций. Эта зависимость имеет ярко выраженный максимум при малых количествах инициатора ($\sim 0,15\%$). Появление максимума, вероятно, связано с протеканием реакции между первичными радикалами и молекулами регулятора.



что уменьшает долю реакций передачи цепи на разделе гидрофильно-гидрофобного участка



где P_6^\cdot — растущие радикалы безинициаторной полимеризации.
Кроме того, необходимо учитывать и реакции обрыва цепи



Из приведенных рассуждений следует, что наличие такого типа реакций обрыва цепи может привести к экстремальной зависимости, что и наблюдается на рисунке, б.

Изложенные выше экспериментальные данные подтверждают сделанное предположение о том, что при полимеризации хлоропрена в присутствии неионных эмульгаторов полимеризационные процессы протекают в основном в трех зонах ПМ-частиц: гидрофильном участке слоя, гидрофобном участке и в объеме ПМ-частицы. Мономер в основном расходуется в последних двух зонах реакции, растущие радикалы могут переходить из одной зоны в другую. Эти данные имеют большое значение для установления закономерностей регулирования молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров и варьирования основных параметров процессов полимеризации.

Выводы

1. Исследована зависимость скорости полимеризации хлоропрена и молекулярных весов полимеров от концентрации $K_2S_2O_8$.
2. Показано, что увеличение степени оксигенирования приводит к уменьшению молекулярных весов полимеров за счет увеличения доли реакций квадратичного обрыва олигомерных радикалов и реакций передачи цепи.
3. Предложена схема реакций, описывающая полимеризацию хлоропрена в объеме гидрофильного и гидрофобного участков слоя эмульгатора.

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

Поступила в редакцию
27 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Я. Вильшанская, А. И. Юрченко, Докл. АН СССР, 168, 1343, 1966.
2. А. И. Юрченко, Н. Я. Вильшанская, В. А. Вильшанский, Е. В. Лозинова, Докл. АН СССР, 188, 609, 1969.
3. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. химич. ж., 19, 245, 1966.
4. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, А. В. Геворкян, Изв. АН АрмССР, 17, 483, 1964.
5. Л. Г. Мелконян, И. А. Грицкова, А. А. Оганесян, Р. В. Багдасарян, Уч. записки ЕГУ, 1, 100, 1969.
6. А. А. Оганесян, Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, И. А. Грицкова, Арм. химич. ж., 24, 208, 1971.
7. А. А. Оганесян, Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, И. А. Грицкова, Научно-техническая конференция, ВНИИПолимер, Ереван, 1970.
8. А. В. Зуйков, Диссертация, 1970.