

УДК 541.64:547 (538.141+322)

**О ТОПОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЯХ ЭМУЛЬСИОННОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА И ХЛОРОПРЕНА
В ПРИСУТСТВИИ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ ЦЕТИЛОВЫХ СПИРТОВ**

*И. А. Грицкова, С. С. Никитина, В. А. Спиридонова,
Л. И. Седакова, Е. Б. Малюкова, А. В. Павлов*

Исследованиями солюбилизации стирола и хлоропрена в водных растворах цетиловых спиртов различной степени оксиэтилирования и кинетических закономерностей полимеризации этих мономеров показано, что механизм формирования латексных частиц в присутствии неионных эмульгаторов отличается от аналогичных процессов, протекающих с ионогенными эмульгаторами.

Работы по эмульсионной полимеризации стирола (Ст) [1—3] и хлоропрена (ХП) [4, 5] в присутствии неионных поверхностно-активных веществ (НПАВ), в основном цетиловых спиртов различной степени оксиэтилирования, позволяют выделить специфические особенности этого типа полимеризации. Во-первых, начиная с определенной степени оксиэтилирования, в данном случае с 20 групп окиси этилена на молекулу цетилового спирта, реализуются характерные для эмульсионной полимеризации высокие скорости процесса с образованием латексов со средним диаметром частиц 400—1000 Å и полимеров высокого молекулярного веса [1]. Влияние величины полярной части молекулы неионного эмульгатора на полимеризацию связано с увеличением поверхности раздела фаз, что подтверждается результатами исследования коллоидно-химических свойств изученных эмульгаторов [6]. Во-вторых, существенной особенностью полимеризации Ст и ХП в присутствии неионных эмульгаторов является постоянство средних размеров латексных частиц при разных конверсиях мономера и полная насыщенность их адсорбционных слоев.

Специфика механизма формирования латексных частиц, полученных в присутствии неионных эмульгаторов, подтверждается опытами по добавкам эмульгатора в ходе полимеризации [7, 8].

Кинетические закономерности полимеризации изучены методом дилатометрии [1], солюбилизация — рефрактометрическим методом по коэффициентам преломления [9].

Для определения солюбилизирующей способности исследуемых оксиэтилированных цетиловых спиртов были поставлены серии опытов с растворами НПАВ при концентрациях, близких критической концентрации мицеллообразования (ККМ), а также при концентрациях растворов значительно выше ККМ, которые применяются при полимеризации. Концентрации эмульгаторов меняли от $5 \cdot 10^{-6}$ до $6 \cdot 10^{-5}$ моль/мл раствора. В качестве солюбилизата использовали Ст и ХП с добавками стабилизатора, предотвращающего полимеризацию мономера.

Из рис. 1 видно, что при концентрациях растворов, близких ККМ, величина солюбилизации мало изменяется с увеличением концентрации эмульгатора. В этой области концентраций характер мицеллярных струк-

тур не меняется, растворяющая способность ПАВ увеличивается только в результате роста общего числа мицелл в системе. В области высоких концентраций происходит резкое увеличение коллоидной растворимости, связанное, по-видимому, с изменением формы мицелл.

Из рис. 2 видно, что повышение солюбилизирующей способности с увеличением степени оксиэтилирования наблюдается в растворах с концен-

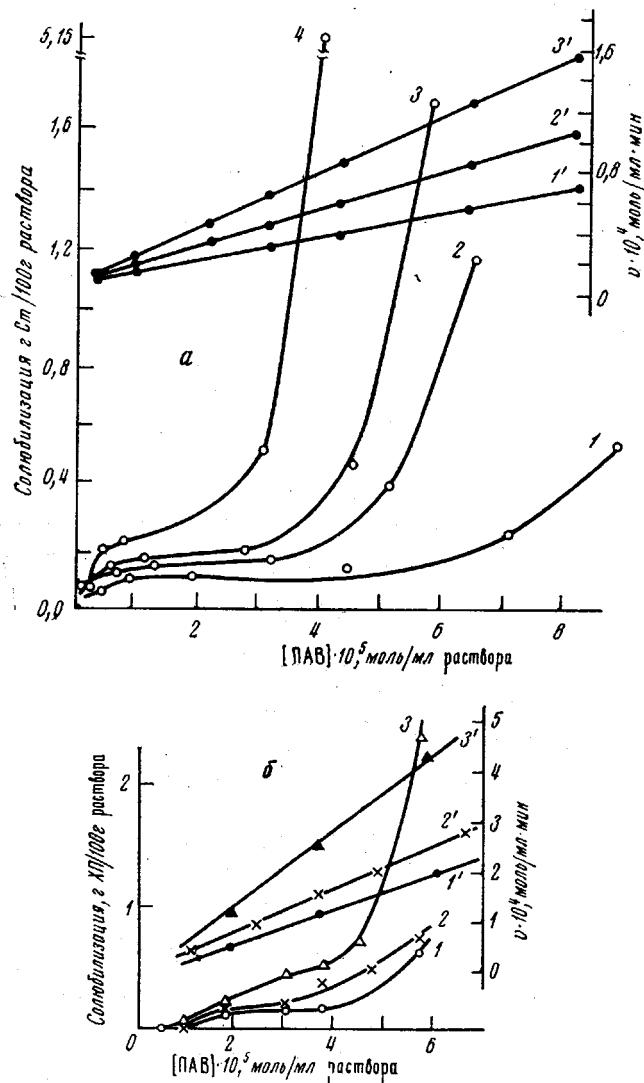


Рис. 1. Влияние концентрации эмульгаторов на величину солюбилизации Ст (a) и ХП (b) (1-4) и на скорость полимеризации (1'-3')

Эмульгаторы: 1, 1' — Ц-20, 2, 2' — Ц-30, 3, 3' — Ц-40, 4 — Ц-55

трацией $0.37 \cdot 10^{-4}$ моль/мл раствора для Ст, а в случае ХП — при более высоких концентрациях. Наибольшей солюбилизирующей способностью обладает эмульгатор Ц-55, для которого равновесное значение солюбилизации примерно в четыре раза превышает величину солюбилизации для Ц-20 при той же концентрации.

Некоторые исследователи [10] полимеризацию в присутствии НПАВ связывают с наличием в их водных растворах мицелл определенной дис-

персности, обеспечивающих оптимальное проведение процесса. В связи с этим интересно сравнить данные по изучению солюбилизации Ст и ХП цетиловыми спиртами различной степени оксиэтилирования с кинетическими закономерностями полимеризации этих мономеров в присутствии исследованных НПАВ. На рис. 1 видно, что скорость полимеризации Ст и ХП в присутствии Ц-20, Ц-40 и Ц-55 возрастает пропорционально увеличению концентрации эмульгаторов в системе до высоких значений (например, для Ц-20 при полимеризации ХП до $0,8 \cdot 10^{-4}$ моль/мл раствора, для Ц-55 —

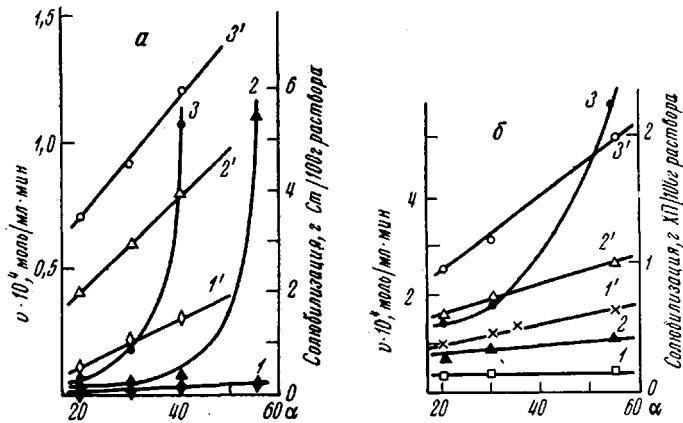


Рис. 2. Зависимости скорости полимеризации ($1'-3'$) и величины солюбилизации ($1-3$) Ст (а) и ХП (б) от степени оксиэтилирования эмульгатора

Концентрация эмульгаторов, моль/мл раствора: 1, 1' — $0,18 \cdot 10^{-4}$, 2, 2' — $0,37 \cdot 10^{-4}$, 3, 3' — $0,57 \cdot 10^{-4}$; а — степень оксиэтилирования

до $0,57 \cdot 10^{-4}$ моль/мл раствора). При всех исследованных концентрациях эмульгаторов скорость полимеризации линейно возрастает с увеличением гидрофильности эмульгатора (рис. 2). Полученные результаты указывают на отсутствие корреляции между солюбилизацией исследованных мономеров и кинетическими закономерностями полимеризации. Действительно, при концентрации $0,8 \cdot 10^{-4}$ моль/мл раствора эмульгаторы характеризуются практически одинаковой солюбилизирующей способностью. Скорость полимеризации ХП увеличивается в 1,9 раза, Ст — в 4 раза при увеличении степени оксиэтилирования от 20 до 55.

При концентрациях эмульгаторов $0,37 \cdot 10^{-4}$ моль/мл раствора солюбилизирующая способность водных растворов увеличивается с ростом степени оксиэтилирования для ХП в 1,4 раза, для Ст — в 26 раз. Скорость полимеризации возрастает для ХП в 1,7 раза, для Ст — в 2,5 раза. Значительное увеличение величины солюбилизации (примерно в 4 раза для ХП и в ~25 раз для Ст) при концентрациях эмульгаторов $0,57 \cdot 10^{-4}$ моль/мл раствора должно было привести к соответствующему резкому увеличению скорости полимеризации.

Пропорциональная зависимость скорости полимеризации ХП и Ст от концентрации эмульгаторов до значительных его концентраций (рис. 1) и линейное возрастание скорости полимеризации от степени оксиэтилирования эмульгатора (рис. 2) свидетельствуют о том, что солюбилизация мономера в мицеллах эмульгатора не является определяющим фактором при полимеризации.

Доказательством правильности нашего предположения о топохимических особенностях полимеризации исследованных мономеров в присутствии неионных эмульгаторов являются и результаты исследования МВР полимеров на различных глубинах полимеризации методом седиментации

в ультрацентрифуге. Показатель полидисперсности \bar{M}_w/\bar{M}_n практически сохраняется постоянным при увеличении степени конверсии мономера от 15 до 100% [11], т. е. условия протекания элементарных реакций в ходе процесса одинаковы. Эти данные тоже свидетельствуют о протекании процесса полимеризации в изолированных микрокаплях мономера.

Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова
Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию
15 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Зуйков, И. А. Грицкова, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **B14**, 252, 1972.
2. С. С. Медведев, А. С. Зуйков, И. А. Грицкова, В. В. Дудукин, Высокомолек. соед., **A13**, 1397, 1971.
3. С. С. Медведев, И. А. Грицкова, А. С. Зуйков, Л. И. Седакова, Г. Д. Бережной, J. Macromolec. Sci., **A7**, 715, 1973.
4. Е. Б. Малюкова, И. А. Грицкова, А. А. Крайнов, Химия и химич. технология, **16**, 451, 1973.
5. И. А. Грицкова, Е. Б. Малюкова, А. А. Оганесян, Л. Г. Мелконян, Полимеры-71, София, 1971, стр. 26 (тезисы докладов).
6. А. В. Зуйков, Р. М. Панич, Т. С. Соловьева, И. А. Грицкова, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **179**, 1377, 1968.
7. Л. И. Седакова, Диссертация, 1971.
8. Е. Б. Малюкова, О. Карапъян, И. А. Грицкова, Труды МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2, вып. 1, 44, 1972.
9. Е. Б. Малюкова, О. Карапъян, И. А. Грицкова, Труды МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2, вып. 1, 44, 1972.
10. Н. Я. Вильшанская, А. И. Юрженко, Докл. АН СССР, **168**, 1342, 1966; Коллоидн. ж., **33**, 31, 1971.
11. А. В. Павлов, Е. Б. Малюкова, И. А. Грицкова, Полимеры-73, София, 1973, стр. 150 (тезисы докладов).