

Такое различие в механизмах миграции в этих полимерах обусловлено, по-видимому, в первую очередь существенной разницей в концентрациях мест возможного образования эксимеров. Большая концентрация их в ПС приводит к тому, что вводимые добавки не в состоянии конкурировать с местами возможного образования эксимеров за захват экситона, по крайней мере при концентрациях $c < c_0$.

С другой стороны, высокая концентрация мест возможного образования эксимеров, являющихся эффективными ловушками энергии возбуждения, возможно, является причиной высокой фотостабильности ПС.

Отделение Института
химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
5 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. M. T. Vala, Ir. J. Haebig, S. A. Rice, J. Chem. Phys., 43, 886, 1965.
2. W. J. Klöpfer, J. Chem. Phys., 50, 2337, 1969.
3. М. Д. Галанин, Докторская диссертация, Москва, ФИАН, 1955.
4. А. П. Пивоваров, Т. С. Пивоварова, А. Ф. Луковников, Высокомолек. соед., А15, 661, 1973.
5. F. Heisel, G. Laustrial, J. chim. phys. et phys-chim. biol., 66, 1895, 1969.
6. O. Cicetti, Advances Polymer Sci., 7, 1969.
7. Я. А. Терской, Кандидатская диссертация, Москва, ФИАН, 1968.
8. П. И. Селиванов, К. П. Пивоваров, А. Ф. Луковников, Высокомолек. соед., Б14, 40, 1972.
9. N. Grassie, N. A. Weir, J. Appl. Polymer Sci., 9, 963, 1965.

УДК 541.64:547.315.322

О РОЛИ n -ДОДЕЦИЛМЕРКАПТАНА В ПРОЦЕССЕ МИЦЕЛЛЯРНО-ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНА

Шагинян А. А., Налбандян Ю. Е., Бабаханян А. В.,

Мелконян Л. Г.

Известно, что в процессах мицеллярно-эмulsionционной полимеризации определяющая роль принадлежит мицеллам и слоям эмульгатора, состоящим из гидрофильно-гидратированного и гидрофобного участков [1], в которых локализация компонентов носит селективный характер и имеет предел насыщения. Ранее было установлено [2], что наличие n -додецилмеркаптана (ДДМ) — регулятора молекулярной массы при мицеллярно-эмulsionционной полимеризации диенов — в мицеллах ионогенного ПАВ приводит к изменению структуры мицелл, сопровождающему уменьшением удельной поверхности молекулы ПАВ в мицеллах и степени гидратации последних. Ввиду того что структура, а следовательно, и свойства мицелл крайне чувствительны к составу системы и что реакционная способность отдельных компонентов зависит от зоны их локализации в мицеллах [3], при исследовании процессов мицеллярно-эмulsionционной полимеризации необходимо учитывать взаимное влияние отдельных компонентов системы (инициатор, регулятор и др.) как на структуру мицелл, так и на место их преимущественного нахождения в мицеллах.

В настоящей работе исследовано влияние ДДМ, введенного в состав мицелл пентадецилсульфоната натрия (Е-30), на закономерности мицеллярно-эмulsionционной полимеризации хлоропрена и на зону локализации малорастворимого инициатора полимеризации — ДАК.

Хлоропрен и ДАК очищали по методикам, приведенным в работе [4].

Технический ДДМ перегоняли при $143^{\circ}/15 \text{ tor}$; $d_{20}^{20} 0,8450$, $n_D^{20} 1,4589$.

Е-30 – технический продукт с 97%-ным содержанием основного вещества. Дисперсионная среда – вода – дистиллят.

Полимеризацию осуществляли на воздухе при $33 \pm 1^{\circ}$, концентрации Е-30 3% относительно водной фазы, соотношении фаз 1,25:1 и концентрации ДАК 0,3% по мономеру.

Пробы, отобранные при разных глубинах полимеризации, стабилизировали 2,2-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенолом) (ММФБ) и выделяли метиловым спиртом. Полимеры высушивали при 50° и остаточном давлении 100 тор.

\bar{M}_n для бензольных растворов полихлоропрена рассчитывали по формуле: $[\eta] = 1,6 \cdot 10^{-4} \bar{M}_n^{0,70}$ [5].

Концентрацию непрореагированного ДДМ определяли амперометрическим титрованием [6].

Средние размеры полимерно-мономерных частиц определяли методом светорассеяния [7].*

Спектры поглощения ДАК в водно-мицеллярных растворах, содержащих $2 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$ Е-30, выдержанных в течение 2 суток при интенсивном перемешивании, 12° и далее отцентрифужированных от избытка ДАК, снимали при комнатной температуре на спектрофотометре «Specord UV-VIS».

Из рис. 1, на котором приведены кинетические кривые полимеризации хлоропрена в зависимости от концентрации ДДМ, видно, что увеличение концентрации ДДМ приводит к значительному росту скорости полимеризации хлоропрена, несмотря на принципиальную невозможность образования окислительно-восстановительной системы между ДАК и ДДМ. Ис-

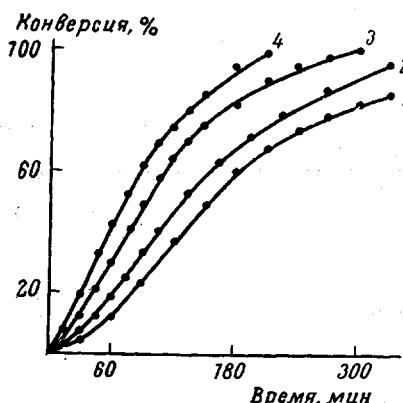


Рис. 1

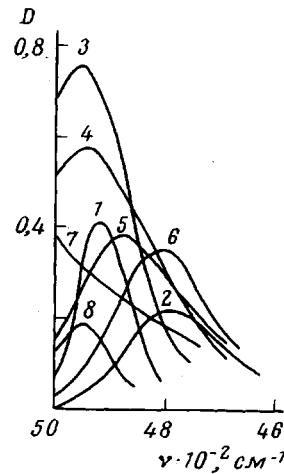


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации хлоропрена при концентрациях ДДМ ($\text{г}/100 \text{ г}$ мономера): 0,42 (1), 0,63 (2), 0,85 (3) и 1,27 (4)

Рис. 2. Спектры поглощения ДАК, растворенного в этаноле (1), гептане (2), в воде (7) и в водно-мицеллярном растворе при концентрациях ДДМ ($\text{г}/\text{см}^3$): 0 (3), 0,00085 (4), 0,00169 (5), 0,00254 (6) и в присутствии со-любилизированного хлоропрена (8)

ходя из этого и учитывая влияние ДДМ на структуру мицелл [2], можно полагать, что рост скорости полимеризации хлоропрена должен быть обусловлен влиянием ДДМ на скорость инициирования полимеризации или на константу скорости роста.

Для выяснения вопроса о влиянии ДДМ на скорость инициирования нами спектрофотометрическим методом исследовано влияние концентрации ДДМ на зону преимущественного нахождения молекул ДАК в мицеллах. Характеристические полосы поглощения ДАК, полученные в полярном (вода, этанол), неполярном (гептан) и водно-мицеллярном расти-

* Определение средних размеров полимерно-мономерных частиц было проведено Д. С. Мурадяном, за что авторы выражают ему искреннюю благодарность.

в орах при разных концентрациях ДДМ, а также в присутствии солюбилизированного хлоропрена, приведены на рис. 2, из которого видно, что местонахождение максимума полосы поглощения зависит от полярности микроокружения молекул ДАК. Уменьшение полярности микроокружения приводит к смещению спектра поглощения в сторону больших длин волн, причем в отсутствие ДДМ и при малых его концентрациях, а также в присутствии солюбилизированного хлоропрена максимум полосы поглощения ДАК наблюдается при меньшей длине волны, чем в этанольном растворе, что указывает на более полярное по сравнению с этанолом микроокружение ДАК. На основании этих данных можно полагать, что в отсутствие ДДМ, а также в присутствии солюбилизированного хлоропрена преимущественной зоной локализации ДАК является гидрофильно-гидратированный участок мицелл. Увеличение концентрации ДДМ в мицеллах, приводящее к смещению полосы поглощения ДАК в сторону более длинных волн свидетельствует об уменьшении концентрации ДАК в гидрофильно-гидратированном и увеличении в гидрофобной зоне мицелл. Следовательно, повышение скорости полимеризации хлоропрена с ростом концентрации ДДМ может быть обусловлено увеличением концентрации ДАК в гидрофобной зоне мицелл и слоях эмульгатора, где константа скорости распада молекул ДАК может быть отличной от константы скорости распада в гидрофильно-гидратированной зоне, о чем свидетельствуют и данные работы [8], посвященные изучению зависимости скорости инициирования в эмульсионных системах от структуры молекулы инициатора.

В пользу ускорения процесса инициирования свидетельствует и уменьшение размера полимерно-мономерных частиц при эмульсионной полимеризации хлоропрена, наблюдаемое как при увеличении концентрации ДДМ, так и ДАК (рис. 3) [9], [10].

С целью выяснения влияния концентрации ДДМ на константу скорости роста нами исследовано влияние [ДДМ] на закономерность изменения \bar{M}_n полимеров с конверсией (рис. 4), а также на скорость изменения относительной концентрации ДДМ (рис. 5).

Как видно из рис. 4, увеличение концентрации ДДМ приводит к уменьшению \bar{M}_n , что в основном обусловлено как выполнением ДДМ своей основной функции передатчика макромолекулярной цепи, так и его влиянием на процесс инициирования.

В то же время из рис. 5 видно, что скорость изменения относительной концентрации израсходованного ДДМ не зависит ни от концентрации инициатора, ни от начальной концентрации ДДМ. Из рис. 5 видно также, что до конца стационарного этапа полимеризации (~60% конверсии, см. рис. 1) скорость изменения относительной концентрации израсходованного ДДМ является постоянной величиной. Такая закономерность может быть получена при механизме полимеризации с передачей цепи на ДДМ и при независимости скорости полимеризации от концентрации мономера в системе, что характерно для процессов мицеллярно-эмulsionной полимеризации [11] и при постоянстве отношения констант скорости роста и передачи цепи. Согласно этому механизму, скорость изменения концентрации ДДМ dR/dt и полимера $d\Pi/dt$ в ПМ-частице можно представить

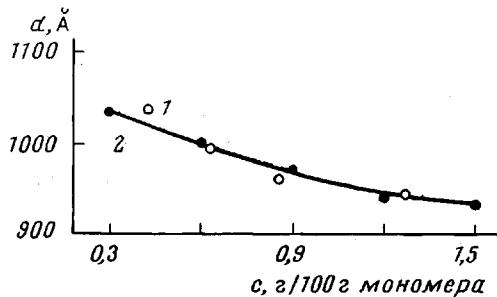


Рис. 3. Кривая зависимости среднего диаметра полимерно-мономерных частиц от концентрации ДДМ (1) и ДАК (2) при $[ДДМ] = 0,42 \text{ г}/100 \text{ г}$ мономера при 100%-ной конверсии

следующими кинетическими уравнениями:

$$dR/dt = -k_n r R \quad d\Pi/dt = k_p r, \quad (1)$$

где R и Π — соответственно концентрации ДДМ и полимера в момент времени t в ПМ-частице, r — стационарная концентрация активных центров в зоне реакции, k_n и k_p — константы скоростей передачи и роста. Из системы уравнений (1) получим

$$R = R_0 \exp[-k_n/k_p \Pi], \quad (2)$$

где R_0 — начальная концентрация ДДМ в ПМ-частице.

Преобразуя уравнение (2), для относительной концентрации израсходованного ДДМ получим

$$\frac{R_0 - R}{R_0} = 1 - \exp[-k_n/k_p \Pi] \quad (3)$$

Кривая зависимости $[(R_0 - R)/R_0] - \Pi$ при $k_n/k_p = 0,8$ (вес. доля мономера в полимеризационной системе 0,44) приведена на рис. 5. Как видно,

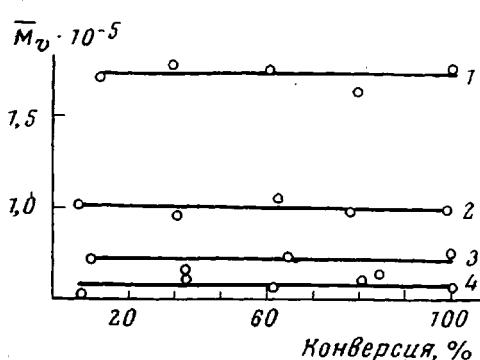


Рис. 4

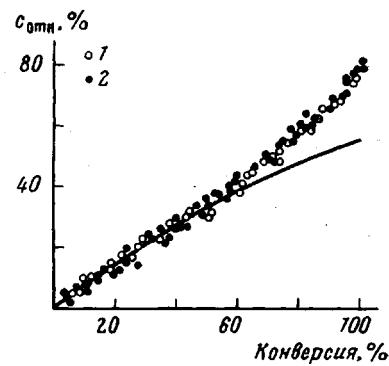


Рис. 5

Рис. 4. Кривые зависимости средневязкостной молекулярной массы полихлоропрена от конверсии при концентрациях ДДМ ($g/100 g$ мономера): 0,42 (1), 0,63 (2), 0,85 (3) и 1,27 (4)

Рис. 5. Изменение относительной концентрации израсходованного ДДМ $c_{отп.}$ с глубиной полимеризации при концентрациях ДДМ (в интервале 0,42—1,27 $g/100 g$ мономера) (1) и ДАК (2) в интервале концентраций 0,3—1,5 $g/100 g$ мономера при $[ДДМ] = 0,42 g/100 g$ мономера; кривая получена по уравнению (3)

на стационарном этапе полимеризации наблюдается хорошее совпадение расчетной кривой с экспериментальными данными. Эти данные свидетельствуют об отсутствии заметного влияния концентрации ДДМ на отношение констант скорости роста и передачи цепи. Расхождение, которое наблюдается после стационарного этапа полимеризации ($>60\%$ конверсии), вероятно, обусловлено превалированием вторичных реакций на данном этапе полимеризации.

Таким образом, в ходе мицеллярно-эмulsionной полимеризации хлоропрена, инициированной маслорастворимым инициатором (ДАК), ДДМ выполняет двоякую роль: являясь передатчиком растущей полимерной цепи, он в то же время меняет зону преимущественного нахождения инициатора в мицеллах путем воздействия на их структуру. При этом увеличение концентрации ДДМ в мицеллах приводит к уменьшению концентрации инициатора в гидрофильно-гидратированной и увеличению — в гидрофобной зонах локализации, что и является основной причиной ускорения процесса полимеризации.

Институт экспериментальной
биологии АН АрмССР
Ереванский государственный университет

Поступила в редакцию
10 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. J. C. Eriksson, G. Gillberg, Acta chim. Scand., 20, 2019, 1966.
2. Ю. Е. Налбандян, А. А. Шагинян, О. М. Айвазян, Ш. А. Маркарян, Л. Г. Мелконян, III Всесоюзный симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформации молекул (тезисы докладов), Пущино, 1976, стр. 27.
3. Е. Фендлер, Дж. Фендлер, Сб. Методы и достижения в физико-органической химии, «Мир», 1973, стр. 222.
4. Р. В. Багдасарян, А. Дж. Барсегян, Л. К. Мелконян, Арм. химич. ж., 22, 1035, 1969.
5. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. химич. ж., 19, 245, 1966.
6. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Ж. В. Бунягянц, Арм. химич. ж., 19, 402, 1966.
7. И. Я. Слоним, Оптика и спектроскопия, 8, 1, 1960.
8. С. С. Иванчев, Н. И. Соломко, В. В. Коноваленко, В. А. Юрженко, Докл. АН СССР, 191, 593, 1970.
9. W. V. Smith, R. W. Ewart, J. Chem. Phys., 16, 592, 1948.
10. Д. С. Мурадян, А. А. Шагинян, Л. Г. Мелконян, А. В. Кавукиян, Уч. зап. ЕГУ, 3, 69, 1974.
11. E. Bartholomé, H. Gerrens, R. Herbeck, H. M. Weitz, Z. Elektrochem., 60, 334, 1956.

УДК 541.64:547.315.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ α , β -НЕНАСЫЩЕННЫХ КЕТОНОВ С СОПРЯЖЕННЫМИ ДИЕНАМИ

Ерофеев В. Ю., Миронова Н. М., Мусабеков Ю. Ю.,
Шапиро Ю. Е., Уставицков Б. Ф.

В последние годы увеличилось число работ, посвященных синтезу и использованию кетонсодержащих сополимеров. Интерес к таким сополимерам связан с тем, что кетоны имеют дешевую и доступную сырьевую базу [1—3]. Кроме того, в ряде работ отмечается, что сополимеры α , β -ненасыщенных кетонов с сопряженными диенами обладают хорошей маслостойкостью, а также имеют высокие когезионные и адгезионные показатели [4—7]. В большинстве работ [4, 5, 8—10] указывается, что процесс полимеризации и сополимеризации ненасыщенных кетонов можно проводить в массе, растворе или водной эмульсии. В литературе отсутствуют данные о величине констант сополимеризации метилвинилкетона (МВК) и метилизопропенилкетона (МИК) с бутадиеном и изопреном. Цель данной работы — изучение влияния диффузии мономеров к реакционному центру на интегральный состав сополимера и на последовательность распределения звеньев в полимерной цепи.

Полимеризацию проводили в массе и в растворе толуола при 70° в стеклянных ампулах. Инициатор — дважды перекристаллизованный в этиловом спирте ДАК в количестве 0,5—2 вес. %. Продолжительность полимеризации 0,5—12 час. в зависимости от исходного состава мономеров. Исходный состав выбирали методом планирования эксперимента для расчета констант сополимеризации бинарных смесей [11]. Предварительную оценку коэффициентов относительной активности проводили по схеме Q—e. Образцы анализировали на содержание связанныго кетона методом УФ-спектроскопии. Результаты анализов подтверждены методами ЯМР и пиролитической хроматографии. При подготовке к анализам образцы трижды переосаждали метиловым или этиловым спиртом из раствора толуола, сушили в вакууме при 35—40° и хранили под азотом. Для определения микроструктуры синтезированных сополимеров использовали методику регистрации спектров ПМР с применением шифтреагентов [12—14]. Использование спектрометра «Tesla-BS487C» с относительно низкой рабочей частотой (80 Мгц) позволило сделать надежное отнесение интенсивности сигналов лишь изопреновых триад. Расчеты констант сополимеризации и состав сополимеров проводили на ЭВМ.

Константы сополимеризации МВК и МИК с бутадиеном и изопреном определены при проведении полимеризации в массе при конверсии, не превышающей 15 мол. % (табл. 1).