

## МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АКРИЛОНИТРИЛА В ПРОЦЕССЕ ЭМУЛЬСИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

**Швецов О. К., Жукова Т. Д., Усташников Б. Ф.**

Одним из наиболее важных для теории и практики является процесс эмульсионной сополимеризации диенов (или стирола) с акрилонитрилом (АН) — мономеров, резко отличающихся своей гидрофильностью. Авторы большинства работ, посвященных сополимеризации этих пар мономеров, произвольно принимают распределение АН между масляной и водной фазами равновесным. В данной статье предлагается метод, позволяющий определить распределение гидрофильного мономера АН по ходу процесса сополимеризации с гидрофобным мономером изопреном ( $M_1$ ).

Сущность метода заключается в проведении реакции в условиях отсутствия и наличия равновесия по межфазному распределению АН в начальный момент времени, определению состава полученных в обоих случаях сополимеров (здесь по методу Кельдаля) и последующего расчета содержания гидрофильного мономера в масляной и водной фазах в процессе сополимеризации с использованием уравнений сополимеризации и мгновенного (дифференциального) состава сополимера  $F_2$  [1].

Экспериментальные результаты получены следующим образом. Предварительно при различных соотношениях мономеров и отношениях масляной и водной фаз была определена равновесная растворимость АН с использованием рецепта полимеризации для условия низкотемпературной сополимеризации ( $12^\circ$ ) и модельного рецепта [2]. В модельном рецепте эмульгатор (алкилсульфонат Е-30) заменили на эквивалентное количество сульфата натрия (для того, чтобы избежать процесса микрэмульгирования) и содержание АН в водной фазе определяли титрованием.

На рис. 1 представлены кинетические зависимости перехода АН в водную фазу. Естественно, что его равновесное содержание определяется процессом экстракции и не достигает предельного значения для чистого мономера, причем получено, что концентрация АН в водной фазе фиксирована для данного исходного состава масляной фазы и не зависит от отношения фаз в широких пределах. В присутствии ПАВ аналогичные данные получены при центрифугировании эмульсий.

Сополимеризацию проводили в стеклянных реакторах (объемом 1 л); скорость перемешивания 60 об/мин; дозировка эмульгатора 3,5 вес. ч. на 100 вес. ч. мономеров, сульфата натрия 1,0 вес. ч.; инициатор — гидроперекись изопропилбензола; регулятор (трет-додецилмеркаптан) вводили непосредственно в масляную фазу; количество компонентов рецептуры фиксировано, отношение фаз увеличивали разбавлением водой. Опыты проводили следующим образом: в одном реакторе предварительно перемешивали фазы до достижения равновесного насыщения водной фазы акрилонитрилом, которое оценивали по его кинетике перехода (рис. 1); в другом реакторе процесс сополимеризации начинали сразу. Началом реакции в обоих случаях являлось введение в реактор водного раствора железо-трилон-ронгалитной активирующей группы. Первоначально опыты проводили при отношении фаз 1 : 1,8 (суммарный объем ~0,6 л), однако разница в составах сополимеров в обоих опытах оказалась в пределах ошибки анализа. После этого изменили отношение фаз до 1 : 7 при том же реакционном объеме, что дало возможность для опыта в равновесных условиях снизить состав исходной масляной фазы по АН с 56,2 до 42,2 мол. %.

Зависимости изменения состава сополимера  $m_2$  от суммарной конверсии мономеров  $\alpha$  приведены на рис. 2. Состав сополимера при проведении процесса без предварительного перемешивания фаз (отношение 1 : 7) практически совпадает с  $m_2$ , полученным при отношении фаз 1 : 1,8, и лишь незначительно отличается от состава сополимера, полученного при сополимеризации в массе. Совпадение величин  $m_2$  при сополимеризации в массе и эмульсии (без предварительного перемешивания фаз) позволило сделать

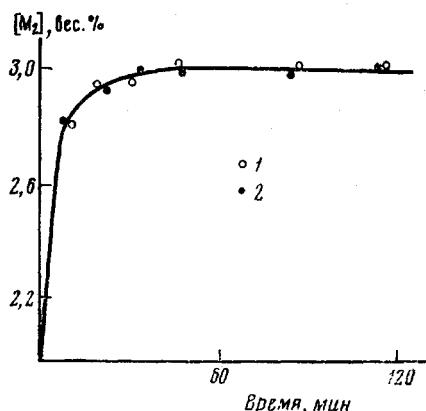


Рис. 1

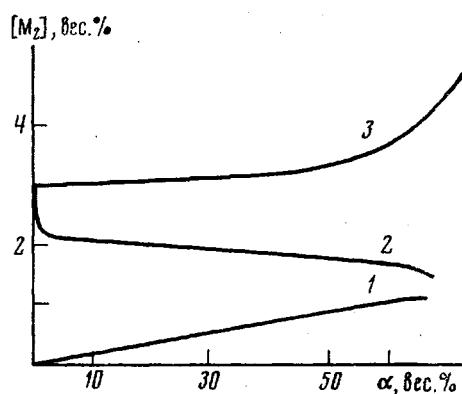


Рис. 3

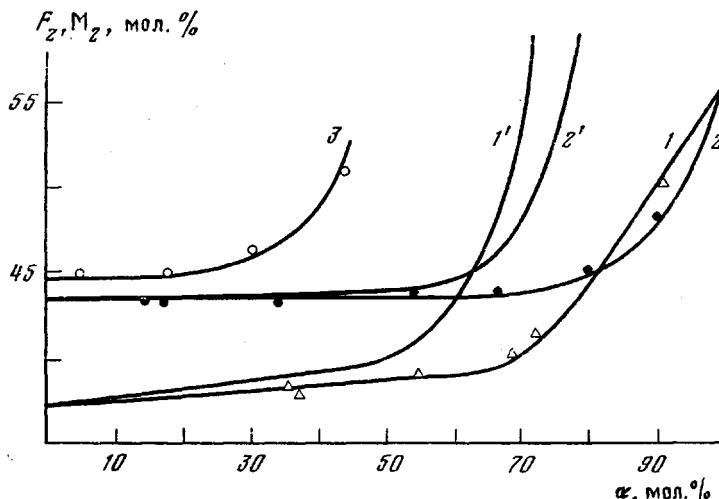


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические зависимости перехода АН в водную фазу для модельного рецепта. Отношение фаз 1 : 1,8 (1); 1 : 7,0 (2)

Рис. 2. Зависимости состава сополимеров от суммарной конверсии мономеров

Содержание АН в исходной смеси мономеров 56,2 мол.%; отношение фаз 1 : 7,0; время реакции 2 час; 1—3 — интегральный ( $m_2$ ), 1', 2' — дифференциальный ( $F_2$ ) составы сополимера; 1, 1' — в опыте с предварительным перемешиванием; 2, 2' — в опыте без предварительного перемешивания; 3 — при полимеризации в массе, 70°

Рис. 3. Изменение содержания АН в водной фазе по ходу процесса сополимеризации:

1 — опыт без предварительного насыщения водной фазы; 2 — с предварительным насыщением водной фазы; 3 — равновесная кривая, не учитывающая влияния полимерной фазы

вывод, что реакцией роста цепи сополимера непосредственно в водной фазе можно пренебречь. Поэтому для расчета использованы значения констант сополимеризации (определение в массе или растворе)  $r_1=0,45$  и  $r_2=0,03$  [3]. Применимость указанных значений предварительно оценивали по экспериментальным данным  $m_2$  и равновесной растворимости АН.

Для расчета содержания гидрофильного мономера в водной фазе по ходу процесса необходимы данные дифференциальных составов сополимера  $F_2$ . Зависимости  $F_2-\alpha$  (рис. 2) получены графическим дифференцированием кривых интегрального состава. Характерно, что ПАН образуется в опытах с предэмульгированием на более ранних степенях превращения и сополимеры более неоднородны по составу. Содержание гидрофильного

мономера в водной фазе рассчитывали следующим образом. При наличии растворимости в водной фазе одного из мономеров, в данном случае АН, в системе соблюдается следующее условие:

$$[M_1]_0 + [M_2]_0 = [M_1]_m + [M_2]_m + [M_2]_w + \alpha = 1,$$

где  $[M_2]_w$  — содержание АН (мол. доли) в водной фазе в виде раствора в данный момент времени,  $[M_2]_m$  — содержание АН в латексных частицах и масляных каплях. Состав образующегося в данный момент времени сополимера соответствует составу масляной фазы  $[M_1]_m + [M_2]_m$ , причем уравнением дифференциального состава для непосредственного определения  $[M_2]_m$  пользоваться нельзя, поскольку не соблюдается условие  $[M_1]_m + [M_2]_m + \alpha = 1$ . Однако в данном случае формально соблюдается условие

$$[BM_1]_m + [BM_2]_m + \alpha = 1,$$

где  $B = ([M_1]_m + [M_2]_{\text{сумм}})/([M_1]_m + [M_2]_m)$ ,  $[M_2]_{\text{сумм}} = [M_2]_m + [M_2]_w$ . Коэффициент  $B$  учитывает число молей АН, находящихся в данный момент времени в водной фазе. Уравнение мгновенного состава сополимера выглядит следующим образом:

$$F_2 = \frac{r_2(1 - [BM_1]_m - \alpha)^2 + [BM_1]_m(1 - [BM_1]_m - \alpha)}{r_2(1 - [BM_1]_m - \alpha)^2 + 2[BM_1]_m(1 - [BM_1]_m - \alpha) + r_1[BM_1]_m^2}$$

В этом уравнении одно неизвестное — значение  $[BM_1]_m$ . Величину  $B$  определить просто, так как растворимостью изопрена в водной фазе можно пренебречь:  $B = [BM_1]_m/[M_1]_m$ , затем вычисляют  $[M_2]_m$  и  $[M_2]_w = [M_2]_{\text{сумм}} - [M_2]_m$ , т. е. содержание АН в водной фазе.

На рис. 3 приведены зависимости изменения содержания АН в водной фазе по ходу процесса эмульсионной сополимеризации (кривые 1, 2). Кривая 3 рассчитана по изменению состава масляной фазы при уменьшении отношения фаз (за счет образования полимера) для равновесных условий по данным работы [2]. Рассматривая полученные результаты, можно отметить следующее: без проведения предварительного эмульгирования масляной фазы в дисперсионной среде не достигается равновесное межфазное распределение гидрофильного сомономера даже в опытах, где время реакции превышает время достижения равновесия в 2—8 раз, равновесное распределение достигается за счет эмульгирования лишь к началу реакции, затем вследствие появления новой фазы (полимерной) характер распределения резко меняется и содержание АН в водной фазе уже при малых величинах  $\alpha$  уменьшается с 3 до ~2%. Аналогичные данные получены и для исходного состава 79,8 мол. % АН, причем при отношении фаз 1 : 14 был получен сополимер, состав которого совпал (в опытах с предварительным перемешиванием) с составом сополимера для исходной смеси мономеров с содержанием АН 56,2 мол. % при конверсии мономеров ~15%.

Наличие неравновесного распределения гидрофильного мономера в процессе эмульсионной сополимеризации с гидрофобным мономером показывает, что массоперенос через дисперсионную среду даже сравнительно хорошо растворимого в воде мономера не эффективен, а осуществляется скорее всего за счет непосредственного контакта латексных частиц и масляных капель.

Ярославский политехнический  
институт

Поступила в редакцию  
6 XII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, С. А. Вольфсон, Н. С. Ениколопян, Кинетика полимеризационных процессов, «Химия», 1978, стр. 192.
2. O. K. Svecov, Faserforsch. und Textiltechn., 25, 217, 1977.
3. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971, стр. 492.