

УДК 541 (64+24)

**МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И ОСОБЕННОСТИ  
ТОПОЛОГИИ НЕКОТОРЫХ СИСТЕМ ЭМУЛЬСИОННОЙ  
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

*Эргенбург Е. Г., Павлова Л. В., Коншин А. И.,  
Грейс А. М., Долгопольский И. М., Поддубный Я. Я.*

Исследовано влияние температуры полимеризации на молекулярно-массовое распределение сополимеров винилиденфторида с фторвиниловым эфиrom. Обнаружено, что сополимеры, полученные при 30°, имеют унимодальное ММР с узким максимумом в высокомолекулярной области кривой. С повышением температуры полимеризации на кривых ММР появляется второй (более низкомолекулярный) максимум, площадь под которым увеличивается по мере роста температуры. Показано, что в исследованной полимеризационной системе мономер образует микроэмulsionию с диаметром капель  $\sim 3 \cdot 10^3$  Å. Предложена схема процесса, объясняющая полученные результаты.

Несмотря на то что процессы эмульсионной полимеризации являются объектом интенсивного исследования в течение нескольких десятилетий, вопросы связи ММР эмульсионных полимеров с особенностями механизма и топологии эмульсионных систем, как это ни удивительно, изучены сравнительно слабо. Достаточно сказать, что в трех опубликованных в последние годы обзорах [1–3], посвященных проблемам эмульсионной полимеризации, эти вопросы практически не рассматриваются.

Наиболее подробно изучено влияние условий регулирования на ММР эмульсионных полимеров (см., например, работу [4]). Что касается многочисленных кинетических исследований, ставившихся с целью выяснения механизма полимеризации в различных эмульсионных системах, то они лишь в одиночных случаях [5–7] сопровождались исследованием ММР. Между тем к настоящему времени стало ясно, что процессы, протекающие в конкретных эмульсионных системах, могут быть чрезвычайно сложны и многообразны.

Определение ММР получаемых полимеров может дать в ряде случаев уникальную информацию об особенностях механизма и топохимии процесса.

Так, при исследовании эмульсионных сополимеров винилиденфторида (ВФ) с фторвиниловыми эфирами (ФВЭ) нами было обнаружено [8], что ММР этих сополимеров характеризуются бимодальностью, обусловленной, как можно было предположить на основе полученных данных, одновременным протеканием полимеризации в микрокаплях мономера и в латексных частицах на основе мицеля эмульгатора.

С целью более глубокого исследования механизма полимеризации в аналогичной системе в настоящей работе было изучено влияние температуры полимеризации на ММР получаемых сополимеров и топологию процесса.

Полимеризацию осуществляли в аппаратуре, позволяющей производить отбор проб при разных конверсиях. ММР сополимеров определяли методом элюентного фракционирования в системе гексафторбензол – гексан, не чувствительной к составу сополимеров. Условия фракционирования подробно описаны нами ранее [8]. Помимо ММР определяли размеры капель микроэмulsionии, образующейся в полимеризационной смеси при различных температурах, и размеры латексных частиц в зависимости от степени конверсии мономеров. Для определения размеров использовали метод минимальной интенсивности светорассеяния [9, 10]. Измерения проводили на фотогениодиффузиометре «Fica-50000» при  $\lambda=5460$  Å. Исходные латексы или полимеризационные смеси разбавляли в  $10^3$ – $10^4$  раз. Поскольку отношение показателя прелом-

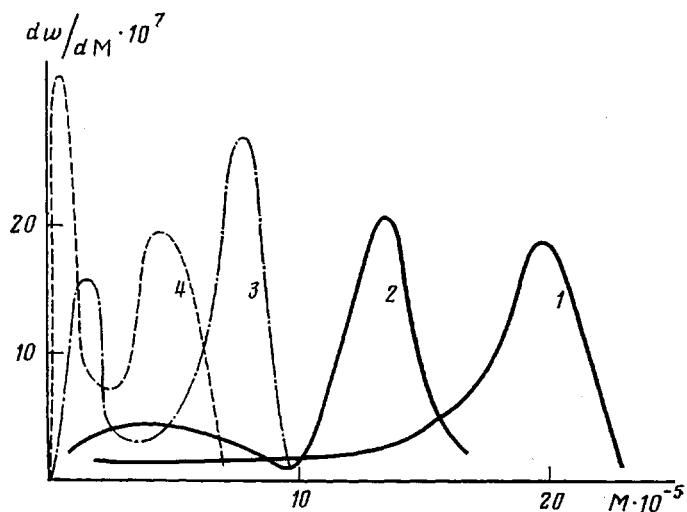


Рис. 1. ММР сополимеров ВФ с ФВЭ, полученных при 30 (1), 40 (2), 60 (3) и 95° (4)

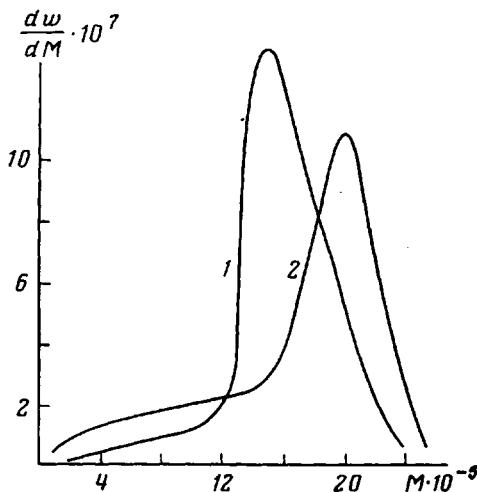


Рис. 2. ММР образцов, полученных при 30° и конверсии 20 (1) и 10% (2)

ления рассеивающих частиц ( $n \geq 1,26$ ) к показателю преломления среды ( $n_0 = 1,333$ ) не превышало величины 1,05, размеры рассчитывали в соответствии с уравнением Дебая [9] из соотношения  $D = 0,715\lambda_m \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$ , где  $D$  – диаметр рассеивающих

частиц,  $\lambda_m$  – длина волны падающего света в среде,  $\theta$  – угол рассеяния, соответствующий первому минимуму интенсивности рассеяния.

Типичные кривые ММР образцов сополимеров ВФ с ФВЭ, полученных при 30, 40, 60 и 95°, представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что при температуре полимеризации 60° и выше кривые имеют два хорошо различающихся максимума в области достаточно высоких молекулярных масс: первый максимум в области  $M = (100-200) \cdot 10^3$  и второй – в области  $M = (450-750) \cdot 10^3$ .

Доля площади, ограниченной кривой ММР, соответствующей первому максимуму, составляет 30–40%. Эти данные находятся в согласии с результатами, полученными ранее [8] для образцов, синтезированных при 60°. При снижении температуры полимеризации наблюдается резкое уменьшение площади, ограниченной низкомолекулярным максимумом кривой, вплоть до полного исчезновения этого максимума при 30°. Одновременно высокомолекулярный максимум, сохраняя свою специфическую

форму, смещается в область более высоких молекулярных масс. При этом необходимо отметить, что высокие значения ММ достигаются уже в начале процесса (при конверсиях  $\sim 10\%$ ). ММР соответствующих образцов приведены на рис. 2.

В работе [8] было показано, что доля фракций, составляющих высокомолекулярный максимум, существенно снижается при уменьшении концентрации эмульгатора до значений, близких к критической концентрации мицеллообразования ( $\sim 1\%$ ), т. е. при полимеризации в условиях резкого уменьшения числа мицелл. Отсюда был сделан вывод о том, что именно низкомолекулярный максимум соответствует полимеру, образующемуся в микрокаплях эмульсии.

С этой точки зрения исчезновение низкомолекулярного максимума при снижении температуры полимеризации может быть обусловлено либо исчезновением микрокапель, либо замедлением и постепенным прекращением полимеризации в них по мере снижения температуры. С целью прямого наблюдения микрокапель в настоящей работе была изучена угловая зависимость интенсивности света, рассеянного полимеризационными системами, образующимися либо в отсутствие инициатора, либо в отсутствие как инициатора, так и эмульгатора в условиях, аналогичных условиям полимеризации (при тех же температурах, давлениях, скорости перемещивания). Кроме того, было изучено рассеяние света полимеризующимися системами при различных степенях конверсии (начиная с 2%). Как видно из рис. 3, в системах, образующихся при обеих исследованных температурах, как в отсутствие инициатора и эмульгатора, так и в их присутствии в начале процесса наблюдается интенсивное рассеяние с четким минимумом на кривой угловой зависимости. Положение этого минимума соответствует для случая сплошных сфер диаметру рассеивающих частиц  $\sim 3000$  Å. Очевидно, что такое рассеяние может быть связано только с наличием в системе большого количества микрокапель указанного размера. Наличие микроэмulsion в системе, не содержащей эмульгатора, позволяет считать, что ее образование обусловлено специфичностью свойств использованного мономера, имеющего, как и другие перфторированные жидкости, сравнительно низкий коэффициент поверхностного натяжения ( $\sigma = 15$  дин/см<sup>2</sup>). Образующаяся эмульсия достаточно устойчива и в присутствии эмульгатора может наблюдаться даже через сутки после отбора пробы.

Таким образом, исчезновение низкомолекулярного максимума на кривой ММР полимеров, полученных при 30°, связано не с отсутствием микрокапель в системе, а с уменьшением доли полимера, образующегося в микрокаплях при понижении температуры. Это указывает на большую величину энергии активации полимеризации, протекающей в микрокаплях по сравнению с процессом, идущим в латексных частицах на основе мицелл. Следует отметить, что в литературе имеются данные об уменьшении общей энергии активации и увеличении скорости инициирования при полимеризации в эмульсии по сравнению с энергией активации аналогичных процессов, проводимых в массе [11, 12]. График  $I=f(\sin^2 \theta/2)$  сохраняет форму кривой с одним минимумом в области  $\theta \sim 130^\circ$  до конверсий  $\sim 30\%$ . При более высоких конверсиях характер угловой зависимости интенсивности рассеянного света становится более сложным: на кривых возникает второй минимум, соответствующий рассеянию частиц с другим (хотя и близким) диаметром. Можно предположить, что при этих конверсиях рассеяние латексными частицами на основе мицелл (размеры которых, как известно, растут с увеличением конверсии) становится соизмеримым по интенсивности с рассеянием на микрокаплях и поэтому проявляется на кривой в виде отдельного минимума. Общий характер кривых далее сохраняется до конца процесса. Отметим, что в системах, образующихся при более низких температурах (20–30°), первоначально наблюдался минимум, соответствующий, очевидно, рассеянию микрокаплями, становится еле заметным (рис. 3, б).

Такое поведение систем находится в согласии с предположением о том, что при низких температурах полимеризация в микрокаплях практически

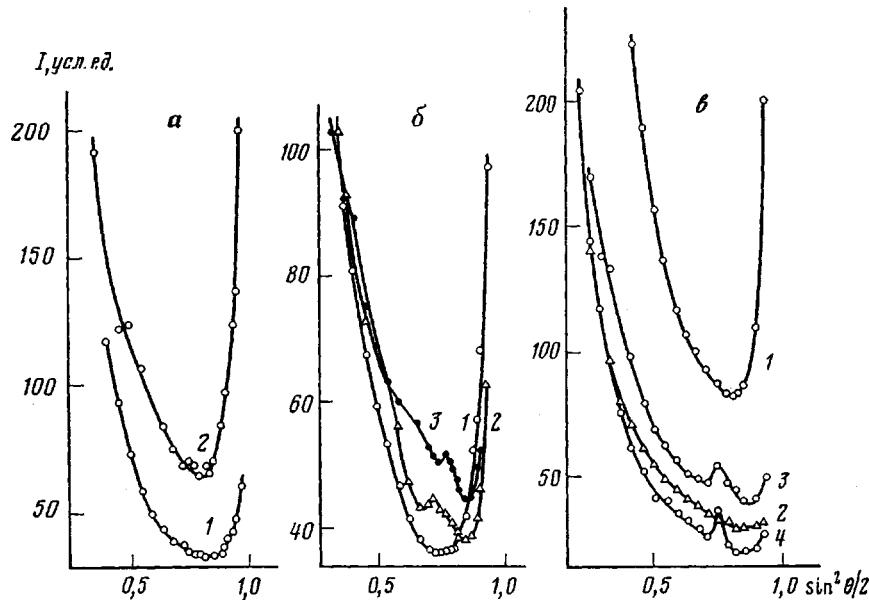


Рис. 3. Угловая зависимость интенсивности рассеяния света в отсутствие инициатора (1), в отсутствие инициатора и эмульгатора (2) (а), а также угловая зависимость интенсивности рассеяния света полимеризующимися системами при  $30^\circ$  и конверсии 8 (1), 36 (2) и 89% (3) (б), при  $60^\circ$  и конверсии 1,6 (1), 24 (2), 52,7 (3) и 80% (4) (в)

не идет, они постепенно исчезают, являясь в основном источником мономера, в то время как при более высоких температурах микрокапли постепенно превращаются в полимерно-мономерные частицы.

Следует, однако, иметь в виду, что разделение минимумов на кривой угловой зависимости рассеяния для системы частиц двух близких размеров существенно зависит от формы индикатрисы рассеяния для частиц каждого сорта и далеко не всегда имеет место. В частности, для системы, состоящей из двух типов сплошных сфер (при  $n/n_0 \approx 1$ ) с размерами, соответствующими двум экспериментально наблюдаемым минимумам, расчет не дает индикатрисы рассеяния с разделенными минимумами. Наблюданное экспериментально четкое разделение минимумов, таким образом, может быть связано не столько с различием в размерах частиц, сколько с особенностями их внутренней структуры, и для увереной интерпретации полученных сложных зависимостей необходимо специальное исследование.

Возвращаясь к обсуждению характера ММР, следует подчеркнуть, что ширина и форма пиков на кривых ММР совершенно различны.

Для процесса, которому соответствует высокомолекулярный пик характерно отсутствие низкомолекулярных фракций. В низкомолекулярных образцах, для которых максимум в низкомолекулярной области отсутствует, имеется только длинный узкий низкомолекулярный «хвост» (рис. 1, 2), соответствующий 10–20% всего полимера. Оценка ширины этих образцов дает  $M_w/M_n \approx 1,1–1,4$ . Однако при этом нельзя с уверенностью сказать, представляет ли собой наблюдаемый низкомолекулярный «хвост» остатки низкомолекулярного («капельного») максимума или он является признаком, характерным для самого высокомолекулярного пика. Максимумы по большей части симметричны, высокомолекулярный «хвост», как правило, отсутствует или незначителен.

Низкомолекулярный максимум имеет величину  $M_w/M_n$ , близкую к двум, и форму, обычную для кривых ММР полимеров, образующихся в процессах со статистическим характером ограничения растущих цепей.

Приведенные данные позволяют заключить, что в исследованных системах одновременно протекают два полимеризационных процесса, отличающиеся как по энергии активации, так и по характеру реакций обрыва.

Следует подчеркнуть, что незначительная ширина и специфическая форма высокомолекулярного максимума кривых ММР не может быть связана с протеканием процесса по механизму «живых» цепей (так как ММ не возрастает с увеличением конверсии), а указывает на особый характер реакций обрыва, возникающих только на определенной стадии роста молекулярных цепей в достаточно узком интервале ММ. Механизм обрыва такого рода был предложен в работе [13], где были обнаружены узкие ММР в области высоких ММ при практически полном отсутствии низкомолекулярных фракций для полидиенов, синтезированных на гетерогенном комплексном катализаторе при низких температурах. Авторы предположили, что реакции обрыва в этом случае контролируются равновесием между адсорбцией растущего конца цепи на поверхности катализатора и переходом макромолекул в раствор. Отрыв молекулярной цепи от поверхности катализатора сопровождается понижением свободной энергии, связанным с большей конформационной энтропией молекулярной цепи в растворе по сравнению с цепью, закрепленной на поверхности, и, следовательно, вероятность его возрастает с ростом длины цепи.

Возможность подобного механизма обрыва для эмульсионной полимеризации становится понятной с позиций теории Медведева, основанной на представлении о протекании полимеризации на поверхности латексных частиц, в зоне адсорбционных слоев эмульгатора (см., например, работы [14–16]). Более того, в литературе высказывались предположения [15–16] о преимущественной адсорбции растущих концов макромолекул на границе раздела органическая фаза – вода, возможно, благодаря большему дипольному моменту свободных радикалов и их сродству к воде и ионам эмульгатора [16]. Разумность такого предположения подтверждается отдельными случаями прямого влияния вида эмульгатора и некоторых добавок, концентрирующихся на поверхности частиц, на акты роста цепей [17].

Для фторсодержащих радикалов такое предположение представляется тем более обоснованным, что, как известно [18], в реакциях таких радикалов большую роль играет их электрофильтрность. Поэтому адсорбция их под действием полярных сил на поверхности латексных частиц и высокая чувствительность к полярному окружению кажутся весьма вероятными.

Расчет, проведенный авторами работы [13] показал, что при таком механизме обрыва молекулярная масса в максимуме кривой ММР ( $M_{\max}$ ) должна возрастать с понижением температуры пропорционально величине  $1/T^2$ . В связи с этим нами была определена величина  $M_{\max}$  высокомолекулярного пика на кривых ММР для серии образцов, синтезированных при 10, 20, 30, 60 и 77° в одинаковых условиях с использованием одних и тех же образцов инициатора, эмульгатора и мономера. Как видно из рис. 4, предсказанная линейная зависимость  $M_{\max}$  от  $1/T^2$  хорошо выполняется для исследуемого нами процесса, т. е. эта зависимость согласуется с предлагаемым механизмом обрыва.

Полученные результаты и проведенное выше обсуждение их позволяют следующим образом описать изучаемый процесс. Полимеризация в исследуемой системе протекает как в микрокаплях диаметром  $\sim 3000 \text{ \AA}$ , так и в латексных частицах на основе мицелл эмульгатора. Полимеризация в микрокаплях, ответственная за появление более низкомолекулярного сравнительно широкого максимума на кривой ММР, представляет собой фактически полимеризацию в масце.

Обрыв в этом процессе осуществляется по квазимономолекулярному механизму ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 2$ ), что находится в согласии с данными о малой

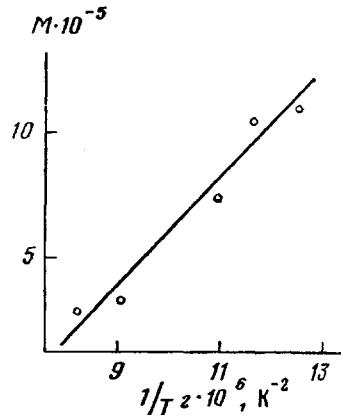


Рис. 4. Зависимость молекулярной массы в максимуме кривой ММР от температуры

склонности фторорганических радикалов к реакции рекомбинации [18, 19].

Полимер, составляющий высокомолекулярный максимум кривой ММР, образуется в латексных частицах на основе мицелл, в которых рост происходит на радикалах, адсорбированных в поверхностном слое частицы. В связи с тем что энергия активации этого процесса меньше, чем процесса полимеризации в каплях, он становится преобладающим при снижении температуры полимеризации.

Реакции ограничения цепей при этом не осуществляются либо из-за отсутствия агентов обрыва в этом слое, либо в результате изменения состояния радикала под действием полярного окружения. (Радикалы становятся более активны в реакциях роста и менее активны в реакциях обрыва.) Растущие концы отрываются от поверхности и попадают внутрь частицы после того, как цепи достигают ММ, обеспечивающей выигрыш свободной энергии при переходе их в раствор.

Активность радикалов в реакциях роста при этом существенно уменьшается.

Предлагаемая схема, таким образом, позволяет объяснить всю совокупность экспериментальных результатов, полученных нами для исследованных систем и связанных, очевидно, со специфическими свойствами исследованных мономеров и радикалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Ugelstad J., Hausen F. K.* Rubber Chem. and Technol., 1976, v. 49, № 3, p. 536.
2. *Reinisch G.* Faserforsch. und Textiltechn., 1977, B. 28, № 6, S. 241.
3. *Купер У.* В кн.: Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров. М.: Мир, 1977, с. 199.
4. *Uraeck C. A.* Rubber Chem. and Technol., 1976, v. 49, № 3, p. 610.
5. *Дудукин В. В.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М., МИХТ им. М. В. Ломоносова, 1967.
6. *Грицкова И. А., Седакова Л. И., Мурадян Д. С., Синекаев Б. М., Павлов А. В., Праведников А. Н.* Докл. АН СССР, 1978, т. 243, № 2, с. 403.
7. *Медведев С. С., Зуйков А. В., Грицкова И. А., Дудукин В. В.* Высокомолек. соед. А., 1971, т. 13, № 6, с. 1397.
8. *Эренбург Е. Г., Павлова Л. В., Осипчук Е. О., Долгопольский И. М., Коншин А. И., Грэйс А. М., Поддубный И. Я.* Высокомолек. соед. А., 1979, т. 21, № 10, с. 2261.
9. *Debye P.* J. Phys. Colloid Chem., 1947, v. 51, № 1, p. 18.
10. *Maron S. H., Mox E. Elder.* J. Colloid Sci., 1963, v. 18, № 2, p. 107.
11. *Иванчев С. С., Соломко Н. И., Коновленко В. В., Юрженко В. А.* Докл. АН СССР, 1970, т. 191, с. 593.
12. *Иванчев С. С., Соломко Н. И., Юрженко А. И.* Укр. хим. ж., 1965, № 31, с. 603.
13. *Бреслер С. Е., Моссвицкий М. И., Поддубный И. Я., Ши Туань-И.* Высокомолек. соед. 1961, т. 3, № 6, с. 820.
14. *Медведев С. С., Хомиковский П. М., Шейнкер А. П.* В кн.: Тр. НИФХИ им. Л. Я. Карпова, М.: Госхимиздат, 1958, вып. 1, с. 5.
15. *Медведев С. С.* В кн.: Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул. М.: Наука, 1968, с. 5.
16. *Луговицкий В. И.* Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 4, с. 715.
17. *Rinehart R. E., Smith H. P., Witl H. S. J.* Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 4864.
18. *Серов С. И., Сас Б. П., Соколов С. В.* Ж. орган. химии, 1980, т. 16, № 12, с. 2478.
19. *Серов С. И., Журавлев М. В., Сас Б. П., Соколов С. В.* Ж. орган. химии, 1980, т. 16, с. 1603.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
7.IX.1981

MOLECULAR MASS DISTRIBUTION AND FEATURES OF TOPOLOGY  
OF SOME SYSTEMS OF EMULSION POLYMERIZATION  
*Erenburg Ye. G., Pavlova L. V., Konshin A. I., Greis A. M.,  
Dolgopol'skii I. M., Poddubnyi I. Ya.*

#### Summary

The effect of polymerization temperature on MMD of copolymers of vinylidene fluoride with fluorovinyl ether has been studied. Copolymers synthesized at 30° have the unimodal MMD with the narrow maximum in the high-molecular region of the curve. With enhancing of temperature the second (more low-molecular) maximum appears with the area being increased with increase of temperature. In the polymerization system under study the monomer is shown to form the microemulsion with diameter of drops being equal to ~3·10<sup>3</sup> Å. The scheme of the process explaining the results obtained is proposed.