

экстремальный характер, как это наблюдается при синтезе ПФТА (рис. 5, а); меньше влияния на ММ оказывают концентрация полимера в растворе (рис. 5, б) и температура, при которой проводится синтез (рис. 5, в). Все это упрощает процесс получения сополимеров по сравнению с синтезом ПФТА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов Л. Б., Герасимов В. Д., Савинов В. М., Беляков В. К. Термостойкие ароматические полiamиды. М.: Химия, 1975, с. 224.
2. Иванов В. М., Савинов В. М., Соколов Л. Б. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 8, с. 1722.
3. Соколов Л. Б., Савинов В. М., Иванов В. М., Титова Э. П. Докл. АН СССР, 1981, т. 256, № 3, с. 606.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
22.IX.1982

УДК 541.(64+127):542.952

О СВЯЗИ МЕЖДУ КИНЕТИКОЙ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ТРАНСПОРТОМ КОМПОНЕНТОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЙ СИСТЕМЫ

Арутюнян Р. С., Бейлерян Н. М.

Согласно мицеллярной теории эмульсионной полимеризации, процесс начинается в мицеллах, содержащих солюбилизированный мономер [1, 2]. По ходу процесса из капельки мономер и другие ингредиенты диффундируют через водную фазу к мицеллам и к поверхности полимерно-мономерных частиц, заполняют их и участвуют в продолжении процесса полимеризации. Так как капли мономера и полимерно-мономерные частицы имеют на поверхности адсорбционные слои мицеллообразующих ПАВ, то возникает вопрос, какова их роль в транспорте компонентов полимеризационной системы. Еще Харкинсом была высказана гипотеза о том, что скорость эмульсионной полимеризации лимитируется скоростью входа молекул мономера в мицеллы [2]. По мнению Ребиндера [3], общим свойством мицеллообразующих ПАВ надо считать их способность влиять на кинетику процесса массообмена между двумя фазами. Такого же мнения придерживается и Кафаров [4], указывая что ПАВ действуют как барьер при прохождении диффундирующих молекул. Из изложенного следует, что выявление действия мицеллообразующих ПАВ на закономерности транспорта компонентов эмульсионной полимеризации и его влияние на кинетику этой полимеризации имеет актуальное значение.

Нами экспериментально изучены закономерности транспорта компонентов (мономер, меркаптан, инициатор и антиоксиданты) и их влияние на кинетику и механизм эмульсионной полимеризации. В качестве мицеллообразующего ПАВ использован алкилсульфонат натрия среднего состава $C_{15}H_{31}SO_3Na$ (ПДСН); меркаптаны — первичный и третичный додецилмеркаптан, инициаторы — пероксид бензоила (ПБ) и ДАК, антиоксиданты полимеров — 2,2-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенол) (2246) и 2,4,6-триизобутилфенол (П-23). Добавкой служил метанол. Мономеры (хлоропрен, метилметакрилат (ММА) и стирол) различались по растворимости в воде. Очистка веществ и методика проведения экспериментов приведены в работах [5—7]. Скорость эмульсионной полимеризации определяли дилатометрически.

Наши исследования показали, что закономерности транспорта компонентов в эмульсионной системе зависят от их природы. Так, при изучении солюбилизации стирола и хлоропрена в растворе ПДСН показано, что процесс солюбилизации зависит от способа введения меркаптана в систему [5]. Меркаптан входит в состав мицелл при введении с эмульгатором в водную фазу и не входит при введении его только с мономером. Меркаптан сам не солюбилизируется и совместно с мономером не диффундирует в мицеллы. Процесс эмульсионной полимеризации может начинаться в воде, в мицеллах и в каплях мономера [8, 9]. Следовательно, когда меркаптан подается с мономером, процесс полимеризации, протекающий в воде и в мицеллах, не регулируется. Это, очевидно, и есть основная причина различных закономерностей эмульсионной полимеризации хлоропрена в зависимости от способа введения меркаптана в систему [10]. Во всяком случае, есть корреляция между закономерностью транспорта меркаптана и его влиянием на эмульсионную полимеризацию.

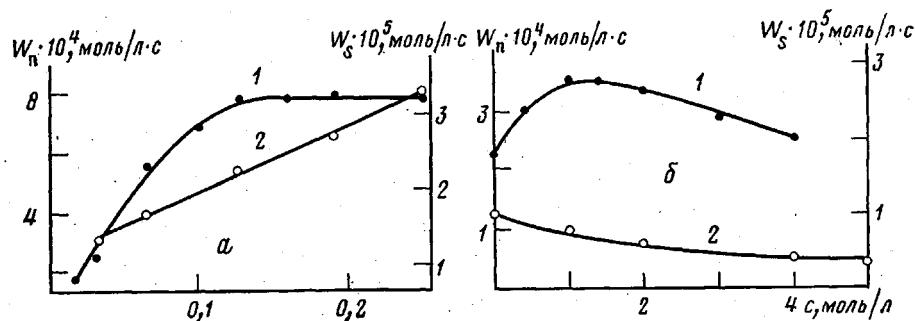
При изучении солюбилизации некоторых мономеров в присутствии ДАК и ПБ показано [6], что они не влияют на величину и скорость солюбилизации хлоропрена и MMA, а скорость и величина солюбилизации стирола уменьшаются с увеличением концентрации ДАК и ПБ. Это происходит потому, что ДАК и ПБ совместно с хлоропреном и MMA не переносятся к мицеллам, не локализуются в них и, следовательно, не влияют на процесс солюбилизации мономеров. Аналогичная картина получена и при изучении влияния антиоксидантов, которые влияют на солюбилизацию хлоропрена и MMA и не влияют на солюбилизацию стирола (таблица). Из полученных данных можно заключить, что имеющиеся в эмуль-

**Влияние концентрации антиоксидантов c на начальную скорость W
(моль·л⁻¹·с⁻¹) и величину солюбилизации S (моль·л⁻¹) хлоропрена,
MMA и стирола
([ПДСН]=6,37·10⁻² моль/л)**

$c \cdot 10^2$, моль/л	$W \cdot 10^5$	$S \cdot 10^2$								
	2246				П-23				2246 и П-23	
	хлоропрен	MMA	хлоропрен	MMA	стирол					
0,0	1,43	8,3	1,92	7,7	1,43	8,3	1,92	7,7	1,33	6,0
3,3	0,70	7,7	—	7,6	0,72	7,4	—	7,2	—	—
6,6	0,09	7,2	0,70	7,5	0,11	6,5	0,75	6,7	1,33	6,0
10,0	—	6,7	0,20	7,3	—	5,5	0,23	6,2	1,33	6,0

ционной системе ингредиенты (инициатор, регулятор, антиоксиданты) влияют на закономерности транспорта мономеров к мицеллам и на их локализацию в мицеллах. На основании этих данных можно предположить, что в случае MMA и хлоропрена (при применении в качестве инициаторов ПБ или ДАК) процесс инициирования, а следовательно, и процесс полимеризации не могут начинаться в мицеллах. Как показано в работе [11], введение антиоксидантов на начальной стадии процесса приводит к улучшению физико-химических свойств получившегося полимера. Из вышеизложенного следует, что на мицеллярном этапе эмульсионной полимеризации антиоксиданты влияют на полимеризацию хлоропрена и MMA во всех возможных зонах протекания процесса, а полимеризация стирола в воде или в мицеллах не ингибируется.

Допустим, полимеризация начинается в мицеллах за счет первоначально солюбилизированного мономера. Для дальнейшего продолжения процесса новые количества мономера должны поступить в мицеллы. Однако наши исследования показывают, что скорость поступления мономера в ми-



Зависимость скорости эмульсионной полимеризации (1) и солюбилизации (2) стирола от концентрации ПДСН (а) и метанола (б). а: инициатор - ДАК (0,6 вес. % по мономеру), соотношение фаз мономер : вода = 1 : 2; 50°; б: [ПДСН] = $3,19 \cdot 10^{-2}$ моль/л, соотношение фаз мономер : вода = 1 : 2; 40°; $[K_2S_2O_8] = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л

целлы на порядок ниже скорости полимеризации (рисунок) (скорость эмульсионной полимеризации определена до 10% конверсии мономера). Это означает, что если полимеризация начинается в мицеллах, то скорость входа мономера в мицеллы будет лимитирующей стадией эмульсионной полимеризации, и закономерности ее должны определяться в основном закономерностями солюбилизации и транспорта мономера в мицеллы. Как показано в работе [12] и на рисунке, а, с увеличением концентрации ПДСН величина и скорость солюбилизации стирола симбатно увеличиваются, включая и тот концентрационный интервал ПДСН, при котором скорость полимеризации практически не изменяется. Зависимость скорости эмульсионной полимеризации от концентрации метанола изображается кривой, проходящей через максимум, а скорость и величина солюбилизации уменьшается [7] (рисунок, б). Эти данные показывают, что даже на мицеллярном этапе солюбилизация не является определяющей.

Таким образом, из приведенных данных следует, что не всегда эмульсионная полимеризация может начинаться в мицеллах. На мицеллярном этапе скорость поступления мономера в мицеллы значительно ниже скорости эмульсионной полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юрженко А. И. Ж. общ. химии, 1946, т. 16, № 8, с. 1171.
2. Harkins W. D. J. Polymer Sci., 1950, v. 5, № 2, p. 217.
3. Ребиндер П. А. В кн.: Успехи коллоидной химии. М.: Наука, 1974, с. 9.
4. Кафаров В. В. Основы массопередачи. М.: Высшая школа, 1979, с. 144.
5. Мелконян Л. Г., Арутюнян Р. С., Агасян Е. Н. Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 1, с. 12.
6. Арутюнян Р. С., Пембеджян А. Л., Агасян Е. Н., Мелконян Л. Г. Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 4, с. 288.
7. Арутюнян Р. С., Бейлерян Н. М., Агасян Е. Н., Симонян Л. Х. Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 8, с. 560.
8. Елисеева В. И. Полимерные дисперсии. М.: Химия, 1980, с. 60.
9. Павлюченко В. Н., Иванчев С. С. Успехи химии, 1981, т. 50, № 4, с. 715.
10. Карапетян Р. А., Мелконян Л. Г., Багдасарян Р. В. Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 4, с. 350.
11. Авакян С. С., Мелконян Л. Г., Геворкян А. В. Уч. записки ЕГУ. Естеств. науки, 1975, № 1, с. 77.
12. Арутюнян Р. С. Уч. записки ЕГУ. Естеств. науки, 1978, № 3, с. 70.

Ереванский государственный
университет

Поступила в редакцию
26.IX.1982