

столкнулись авторы работы [3]. В работе [11] было показано, что границы двухфазности смесей ПММА — ПВХ, определяемые электронно-микроскопическим методом, необратимо расширяются при отжиге выше T_c для всех трех способов смешения — через раствор, в расплаве и при полимеризации ММА в присутствии ПВХ.

Минимум на кривых точек помутнения [3] совпадает с областью фазовой инверсии этих смесей, происходящей при 50–75% ПММА [10]. Область фазовой инверсии отличается повышенной неустойчивостью, и потому расслаивание происходит при более низких температурах. Электронно-микроскопические исследования зависимости положения области инверсии от ММ смешиваемых полимеров показали сдвиг ее в сторону увеличенного содержания более высокомолекулярного полимера [11]. Совершенно аналогично наблюдается сдвиг минимума на кривых точек помутнения в зависимости от ММ полимеров в работе [3].

Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные по кинетике смешения и фазовой структуре смесей косвенно свидетельствуют о наличии ВКТС в смесях ПВХ и ПММА, а диффузионными исследованиями, не зависящими от способа смешения, показано, что система ПВХ — ПММА действительно характеризуется равновесием с ВКТС. Расслаивание этих смесей при нагревании и связанное с этим ухудшение прозрачности обусловлено тем, что опыты проводили на неравновесных и недостаточно термостабильных, релаксирующих системах, в которых весьма сильно влияние временного и температурного факторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Квей Т., Уэнг Т. В кн.: Полимерные смеси/Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981, с. 176.
2. Walsh D. J., McKeown J. G. *Polymer*, 1980, v. 21, № 11, p. 1330.
3. Jager H., Vorenkamp E. J., Challa G. *Polymer Commun.*, 1983, v. 21, № 10, p. 290.
4. Walsh D. J., Cheng G. L. *Polymer*, 1984, v. 25, № 4, p. 495.
5. Каменский А. Н., Фодиман Н. М., Воюцкий С. С. *Высокомолек. соед.*, 1965, т. 7, № 4, с. 696.
6. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н., Алиев А. Д. *Высокомолек. соед. А*, 1979, т. 21, № 7, с. 1664.
7. Chaluykh A., Sapozhnikova J., Medvedeva L. and Rubtsov A. *Europ. Congress on Electron Microscopy. Budapest*, 1984, v. 2, p. 1121.
8. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н. *Успехи химии*, 1984, т. 53, № 11, с. 827.
9. Chaluykh A. E., Sapozhnikova J. N. *Acta Polymerica*, 1984, v. 35, № 9, p. 592.
10. Разинская И. Н., Штаркман Б. П., Батуева Л. И., Тывес В. С., Шлыкова М. Н. *Высокомолек. соед. А*, 1979, т. 21, № 8, с. 1860.
11. Батуева Л. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1976, с. 115.

Поступила в редакцию
22.II.1985

УДК 541.64 : 547.315.2

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЕНОВ С АКРИЛОНИТРИЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ЭМУЛЬГАТОРОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Трегубенков С. И., Седакова Л. И., Скворцов В. Г.,
Грицкова И. А., Праведников А. Н.

Сополимеризация диенов с акрилонитрилом (АН) представляет особый интерес, поскольку АН — хорошо растворимый в воде полярный мономер и его наличие в реакционной системе должно отразиться как на процессе формирования полимерно-мономерных частиц, так и на кинетике сополимеризации.

В данной работе представлены результаты по влиянию АН на микроэмульгирование и дисперсность капель исходной эмульсии изопрена, ста-

билизированной ионогенными и неионными эмульгаторами и их смесями, а также по изучению кинетических зависимостей скорости полимеризации от соотношения компонентов смеси эмульгаторов.

Ранее [1] было показано, что исходные эмульсионные системы состоят из капель мономера, капель микроэмульсии и мицелл эмульгатора, содержащих солюбилизированный мономер. Соотношение между микрокаплями и солюбилизированными мицеллами зависит от природы мономера и эмульгатора и способа приготовления исходной эмульсионной системы.

Образование полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) может происходить как из мицелл эмульгатора, так и из микрокапель мономера.

Принимая во внимание склонность сомономеров к чередованию (константы сополимеризации $r_1=0,45$ для изопрена и $r_2=0,03$ для АН [2]) и ограниченное набухание сополимеров АН в мономерной смеси, можно думать, что концентрация и состав мономеров в месте реакции будут существенно зависеть от механизма формирования ПМЧ.

Очистку мономеров, воды, инициаторов, выделение сополимеров, определение механической устойчивости латексов проводили по методикам [1].

Эмульгаторы — алкилсульфонат натрия $C_{15}H_{31}O_2Na$ (Е-30) (продукт фирмы BASF AG (ФРГ)) и калиевое мыло диспропорционированной канифоли (КМК, технический продукт, ТУ 38-103-261-75с) — применяли без дополнительной очистки; оксизетилированный цетиловый спирт $C_{16}H_{33}O-(C_2H_4O)_{20}H$ (Ц-20) синтезировали в лабораторных условиях из цетилового спирта и окиси этилена в присутствии едкого натра (0,5% от веса спирта), температура 408–418 К, давление $2 \cdot 10^5$ Па; о чистоте полученного продукта судили по величине удельной электропроводности, которая находилась в пределах $1,1 \cdot 10^{-5}$ – $1,3 \cdot 10^{-5}$ Ом⁻¹·см⁻¹.

Полимеризацию проводили в дилатометрах и автоклавах периодического действия при следующих условиях: состав мономерной смеси 70 вес.% изопрена (или бутадиена) + 30 вес.% АН; соотношение фаз мономер: вода = 1:2; концентрация компонентов системы, вес.% в расчете на мономер: эмульгаторов — 4, инициатора (персульфата калия) — 0,3, активатора (триэтанолламин) — 0,2, регулятора молекулярной массы (трет-додецилмеркаптан) — 0,5. Температура сополимеризации 303 К.

Дисперсность исходных эмульсий оценивали на гранулометре ТА-2 фирмы «Кульфоникс», размеры латексных частиц измеряли методом электронной микроскопии на электронном микроскопе «Jem-6С».

По данным гранулометрического состава исходных эмульсий, (рис. 1, а), эмульсия изопрена, стабилизированная Е-30, характеризуется широким распределением капель эмульсий по размерам (средний диаметр 9,0 мкм). Добавление в систему 1 вес.% АН (рис. 1, б) приводит к уменьшению среднего размера капель исходной эмульсии до 2,2 мкм, при этом распределение капель по размерам заметно сужается.

Изучена кинетика нарастания слоя микроэмульсии, образующейся на границе раздела мономер — водная фаза в статических условиях. Эти исследования проводили наслаиванием изопрена на слой водного раствора ионогенного эмульгатора (Е-30), неионного (Ц-20) и их смеси в присутствии и в отсутствие АН.

Как видно из полученных результатов, приведенных на рис. 2, в присутствии АН (при прочих равных условиях) наблюдается более высокая скорость микроэмульгирования; так, объем слоя микроэмульсии в системе Е-30 — (изопрен + 1 вес.% АН) в 4 раза больше, чем в системе изопрен — Е-30.

В присутствии неионных ПАВ объем слоя микроэмульсии при прочих равных условиях возрастает еще больше, свидетельствуя о том, что для данных систем неионный эмульгатор обеспечивает дополнительное дробление исходной системы.

Наиболее эффективное микроэмульгирование в системе изопрен — АН наблюдали в присутствии смеси ионогенного (Е-30) и неионного (Ц-20) эмульгаторов. В этом случае объем слоя микроэмульсии увеличивается в 2 раза по сравнению с границей раздела фаз изопрен — водный раствор ионогенного эмульгатора и в 1,2 раза по сравнению с границей раздела фаз изопрен — водный раствор неионного эмульгатора.

Увеличение содержания АН свыше 1 вес. % не приводит к существенному увеличению как дисперсности макрокапель исходной эмульсии, так и объема микроэмульсии на границе раздела фаз. Так, при содержании АН в исходной смеси 30 вес. %, т. е. в количествах, обычно применяемых на практике, объем слоя микроэмульсии, как это видно из рис. 3, возрастает всего на 5 %.

Эффективное дробление капель диенового сомономера под действием АН приводит к заметному возрастанию числа капель микроэмульсии в

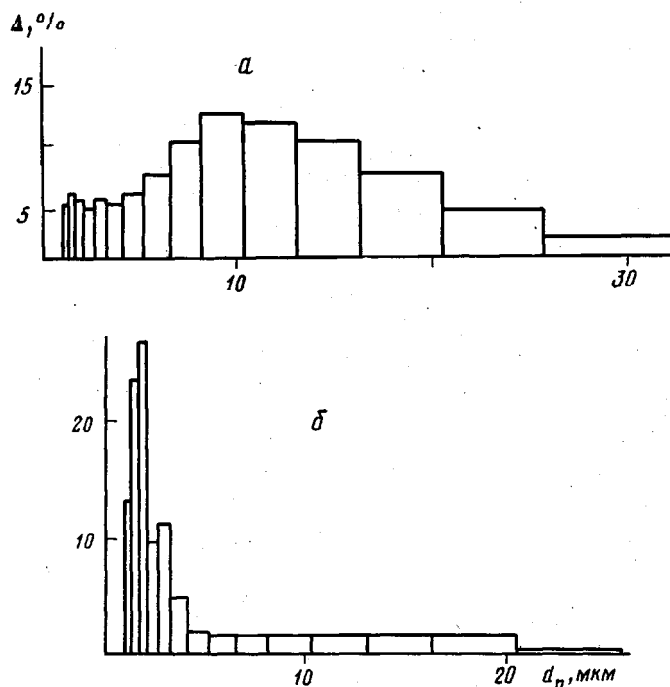


Рис. 1. Гранулометрический состав исходных эмульсий изопрена: *a* — изопрен; *б* — 99 вес. % изопрена + 1 вес. % АН. [Е-30] = 4 вес. %, мономер : водная фаза = 1 : 2

исходной системе, что, по-видимому, определяет формирование ПМЧ преимущественно из микрокапель мономера.

Этот вывод подтверждается данными по дисперсному составу эмульсии, полученной при перемешивании сомономеров и водного раствора эмульгатора Е-30. Полученная эмульсия разрушалась в поле центробежных сил при ускорении, равном 1750 *g*. Объем неразрушенной эмульсии составлял 50 %, средний размер капелек мономера в ней, определенный методом светорассеяния, был равен 1300 Å. Следует отметить, что полученный в этих условиях латекс имеет размер частиц 1300 Å и характеризуется узким распределением частиц по размерам (индекс полидисперсности 1,06), что является дополнительным доказательством преимущественного образования ПМЧ из микрокапель сомономеров.

На рис. 4 приведены зависимости выхода сополимера от времени, полученные при различных соотношениях ионогенного и неионного компонентов в смеси ПАВ. Видно, что сополимеризация протекает без индукционного периода и характеризуется продолжительным участком стационарной скорости, длина которого тем больше, чем выше концентрация ионогенного ПАВ в смеси. Скорость сополимеризации неаддитивно меняется с изменением соотношения ионогенного (ИПАВ) и неионного (НПАВ) поверхностно-активных веществ. Добавление небольших коли-

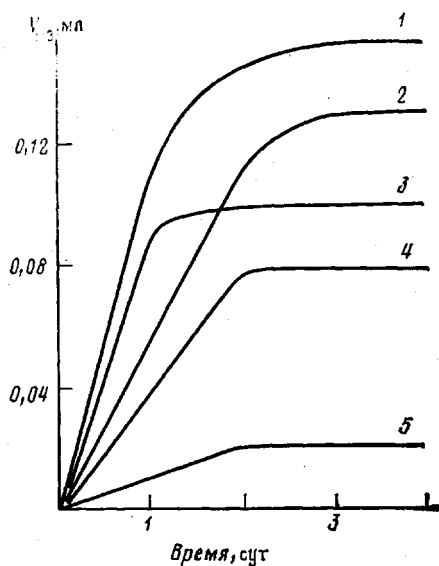


Рис. 2

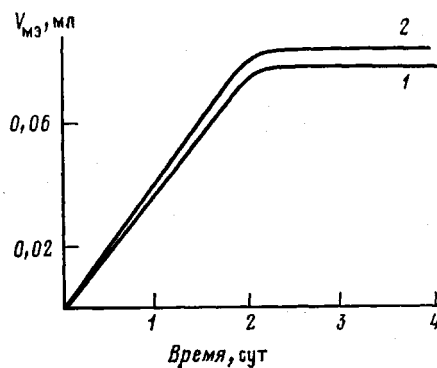


Рис. 3

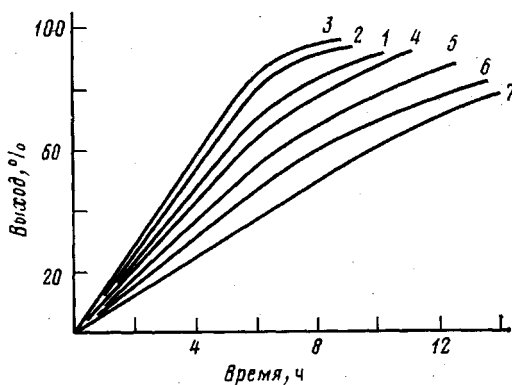


Рис. 4

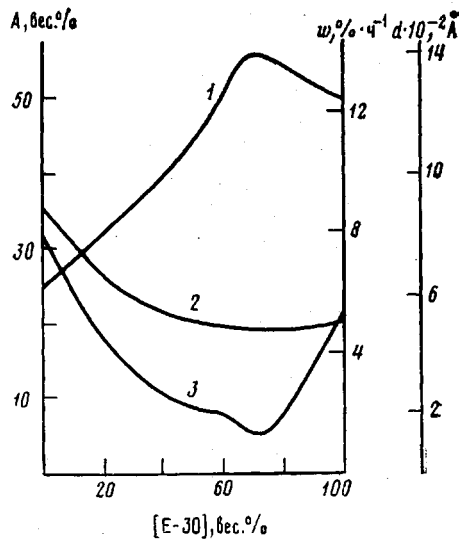


Рис. 5

Рис. 2. Кинетика нарастания объема микроэмульсии $V_{мз}$, образующейся в статических условиях на границе раздела фаз водный раствор эмульгатора – изопрен. Суммарная концентрация эмульгатора 10 вес.%. 1 – E-30 : Ц-20 = 1 : 1 по массе; АН : изопрен = 1 : 99 по массе; 2 – Ц-20 : (АН + изопрен) = 1 : 99 по массе; 3 – Ц-20 – изопрен; 4 – E-30 : (АН + изопрен) = 1 : 99 по массе; 5 – E-30 – изопрен

Рис. 3. Влияние концентрации АН в системе на изменение объема слоя микроэмульсии, образовавшейся в статических условиях на границе раздела водный раствор E-30 (10 вес.%) – изопрен. Соотношение по массе АН : изопрен = 1 : 99 (1) и 30 : 70 (2)

Рис. 4. Выход сополимера от времени при соотношении компонентов смеси эмульгаторов E-20 : Ц-20 (по массе) = 100 : 0 (1), 80 : 20 (2), 70 : 30 (3), 60 : 40 (4), 40 : 60 (5), 20 : 80 (6) и 0 : 100 (7)

Рис. 5. Зависимость от соотношения компонентов в смеси эмульгаторов E-30 и Ц-20 скорости сополимеризации бутадиена и АН w (1), средних размеров латексных частиц d (2) и содержания коагулюма A (значения увеличены в 10 раз) при механическом воздействии на латекс (3)

чество НПАВ и ИПАВ приводит к существенному возрастанию скорости сополимеризации. При дальнейшем увеличении доли НПАВ в смеси скорость полимеризации уменьшается. Так, при сополимеризации 30 вес. % АН и 70 вес. % бутадиена введение 30 вес. % Ц-20 к ионогенному эмульгатору Е-30 приводит к возрастанию скорости соответственно на 40% и в 3 раза по сравнению со скоростями, полученными в присутствии индивидуальных ПАВ Е-30 и Ц-20/(рис. 5).

Устойчивость бутадиен-нитрильных латексов, стабилизированных смесями эмульгаторов, выше, чем латексов, синтезированных в присутствии индивидуальных ПАВ при одинаковой их концентрации в системе (рис. 5). Эти латексы отличаются также более высокой дисперсностью.

Полученные результаты аналогичны наблюдаемым при полимеризации гидрофобных мономеров в присутствии ИПАВ и НПАВ и их смесей [3, 4] и, по-видимому, могут быть объяснены, исходя из представлений о более высокой стабилизирующей способности ионогенных ПАВ.

Особенность исследованных систем заключается в том, что АН, добавленный в количестве 1 вес. %, обеспечивает высокую дисперсность микрокапель мономера и эффективное протекание микроэмульгирования. Добавление неионного эмульгатора практически не меняет дисперсности эмульсии, и его роль сводится главным образом к дополнительной стабилизации образующихся микрокапель и ПМЧ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грицкова И. А., Седакова Л. И., Мурадян Д. С., Синцаев В. М., Павлов А. В., Праведников А. Н. Докл. АН СССР, 1978, т. 243, № 2, с. 403.
2. Хэм Д. Сополимеризация/Под ред. Кабанова В. А. М.: Химия, 1971, с. 605.
3. Седакова Л. И., Грицкова И. А., Бережной Г. Д., Медведев С. С. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 2, с. 152.
4. Седакова Л. И., Грицкова И. А., Бедина Ж. А., Бережной Г. Д., Медведев С. С. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 3, с. 169.

Московский институт тонкой химической
технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
10.III.1985

Научно-исследовательский физико-
химический институт им. Л. Я. Карпова