

УДК 541(18+64):678.13

**ЭМУЛЬСИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА  
С ИЗОПРЕНОМ И СТИРОЛА С ИЗОПРЕНОМ  
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБАХ ФОРМИРОВАНИЯ  
ПОЛИМЕРНО-МОНОМЕРНЫХ ЧАСТИЦ**

Трегубенков С. И., Брызгачев А. А., Седакова Л. И.,  
Грицкова И. А., Праведников А. Н.

При изучении сополимеризации акрилонитрила с изопреном в эмульсии установлено, что состав образующихся сополимеров определяется способом формирования полимерно-мономерных частиц. Проведено сравнение полученных результатов с данными по эмульсионной сополимеризации изопрена и стирола.

Систематическое исследование полимеризации стирола, инициированной масло- и водорастворимыми инициаторами в присутствии эмульгаторов различной природы (ионогенных, неионных, их смесей) показали, что механизм образования полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) существенно зависит от способа формирования исходной эмульсионной системы. Механизм формирования ПМЧ (из микрокапель мономера или из мицелл эмульгатора) заметно влияет на стабильность реакционной системы в процессе синтеза, на распределение в ней компонентов, скорость полимеризации, молекулярные массы и ММР полимеров [1].

При исследовании сополимеризации акриловых мономеров предположили, что способ формирования ПМЧ определяет и состав образующихся сополимеров. Это предположение весьма интересно, поскольку при его подтверждении открываются возможности регулирования в процессе полимеризации состава сополимеров, определяющего свойства конечных продуктов.

Особенно остро проблема регулирования состава сополимеров стоит при синтезе бутадиен-нитрильных каучуков. В этом случае для регулирования состава сополимера в процессе синтеза прибегают к дробной или непрерывной подаче сомономеров по ходу сополимеризации [2].

Неоднородность состава сополимера в процессе синтеза обусловлена не только различной реакционной способностью сополимеризующихся мономеров, но и непостоянной концентрацией сомономеров в ПМЧ по ходу полимеризации.

В связи с этим представляют большой интерес исследования, направленные на изучение изменения состава сополимеров в процессе их синтеза.

В настоящей работе изучены факторы, влияющие на состав сополимеров изопрена и акрилонитрила (АН) в эмульсии, полученных при различных способах формирования ПМЧ. Результаты исследования сравнивали с данными, полученными при проведении сополимеризации изопрена с мало растворимым в воде мономером — стиролом.

Очистку мономеров, воды, инициатора, выделение сополимера проводили по методикам [3].

В качестве эмульгатора использовали алкил ( $C_{15}$ ) сульфонат натрия, характеристика которого дана в работе [3].

Полимеризацию проводили в дилатометрах, дозировку мономеров по ходу процесса производили с использованием специальных дилатометров, описанных в работе [4]. Сополимеризацию изопрена и АН осуществляли при следующих соотношениях ингредиентов (вес. ч.) сомономеры — 100; вода — 200; эмульгатор — 3,5; персуль-

фат калия – 0,3; триэтаноламин – 0,2; *трет*-додецилмеркаптан – 0,3; тринатрийfosфат – 0,2. Сополимеризацию изопрена и стирола проводили при следующих концентрациях (вес. ч.) сомономеры – 100, вода – 200, эмульгатор – 4, персульфат калия – 0,45, триэтаноламин – 0,3, тринатрийfosфат – 0,2, *трет*-додецилмеркаптан – 0,2. Температура сополимеризации 303 К.

Состав полученных сополимеров определяли методом ИК-спектроскопии на спектрометре «Specord IR-75», а также методом элементного анализа по Кильдалю.

Содержание сомономеров в воде и в водной фазе эмульсионной системы изучали на газовом хроматографе ЛХМ-80, солюбилизацию в мицеллах эмульгатора – методом турбидиметрии на приборе ФЭТ-58.

Содержание геля в сополимере было найдено по методикам [3].

Для определения количества микроэмulsion в исходной системе эмульсию разрушали на центрифуге марки К-24 (ГДР) при 10 000 об/мин при 273–277 К в мерных пробирках. Долю микроэмulsion оценивали по количеству мономеров, оставшихся в неразрушенной части эмульсии при данном ускорении, отнесенному в процентах к общему количеству мономеров в системе. Размеры микрокапель мономеров, установленные с помощью метода светорассеяния на приборе «Sofica», составляли 2300 Å.

Ранее при сополимеризации изопрена в присутствии небольших количеств АН (до 1%) было установлено, что в исходной эмульсии содержится значительный объем микроэмulsion, которая принимает участие в формировании ПМЧ.

Для изучения состава исходной эмульсии, состоящей из 30 вес.% АН и 70 вес.% изопрена использовали метод газовой хроматографии. Полученные результаты приведены в таблице.

Видно, что растворимость АН в бидистиллате через 5–7 мин после его добавления в систему составляет 7,2 г/дл воды, что близко к литературным данным (7,3 г/дл воды при 293 К [5]). При добавлении изопрена эта величина уменьшается более чем в 2 раза.

Добавление эмульгатора (алкилсульфоната натрия Е-30) изменяет содержание АН в воде следующим образом: при концентрации эмульгатора, равной 0,6 г/дл воды, что ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ) (ККМ при 303 К составляет 0,66 г/дл воды [6]), содержание АН равно 3,1 г/дл водного раствора. При увеличении концентрации Е-30 до обычно применяемой на практике величины (1,75 г/дл воды) содержание АН в водном растворе эмульгатора вследствие его солюбилизации в мицеллах эмульгатора возрастает до 3,8 г/дл водного раствора. Равновесная солюбилизация сомономеров в мицеллах эмульгатора (при концентрации Е-30, равной 1,75 г/дл воды) достигается за 40 мин.

Введение триэтаноламина и тринатрийfosфата, которые являются обычными ингредиентами, практически не изменяет концентрацию АН в водной фазе.

Растворимость изопрена в системе АН – изопрен – вода составляет 0,07 г/дл воды, это значение растворимости сохраняется и при концентрации Е-30 ниже ККМ. При концентрации Е-30, равной 1,75 г/дл воды, концентрация изопрена в водной фазе резко увеличивается и составляет

#### Влияние состава исходной эмульсии на распределение АН и изопрена в системе при 293 К

Состав водной фазы	Концентрация эмульгатора, г/дл воды	Концентрация в водной фазе, г/дл воды	
		АН	изопрена
АН, вода	0	7,2	0
АН, изопрен, вода	0	3,2	0,07
АН, изопрен, Е-30, вода	0,6	3,1	0,07
АН, Е-30, вода	1,75	7,5	0
АН, Е-30, вода *	1,75	7,5	0
АН, изопрен, Е-30, вода	1,75	3,8	0,96
АН, изопрен, Е-30, тринатрийfosфат, вода	1,75	3,99	0,99
АН, изопрен, Е-30, тринатрийfosфат, триэтаноламин, вода	1,75	3,8	0,96

\* Использовали метод турбидиметрии.

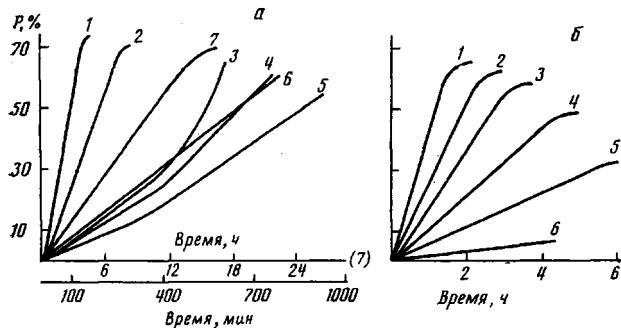


Рис. 1. Зависимости от времени выхода  $P$  сополимеров АН и изопрена (а), изопрена и стирола (б). а: [АН] = 40 (1), 30 (2), 15 (3, 6), 10 (4), 7 (5) и 80% (7); введение эмульгатора в водную фазу (1–5, 7) и в смесь мономеров (6). б: концентрация стирола в смеси сомономеров 100 (1), 70 (2), 50 (3), 30 (4), 15 (5) и 0% (6)

0,96 г/дл воды. Добавки триэтаноламина и тринатрийфосфата не приводят к увеличению концентрации изопрена в водной фазе.

Таким образом, исходная эмульсионная система при концентрации эмульгатора, равной 1,75 г/дл воды, состоит из растворенных в воде изопрена и АН, концентрация которых составляет соответственно 0,07 и 3,1 г/дл воды, мицелл эмульгатора, содержащих солюбилизированные мономеры, концентрация которых соответственно равна 0,89 г/дл воды и 0,7 г/дл воды. Весовое соотношение между АН и изопреном в водном растворе составляет 44,3 : 1, а в мицеллах эмульгатора – 0,79 : 1. Объем микроэмulsionии в этой системе 30%, состав мономеров в микрокаплях соответствует составу исходной мономерной смеси с учетом растворимости сомономеров в мицеллах эмульгатора и в его водном растворе.

На рис. 1, а (кривые 1–5) и б приведены кинетические кривые выхода сополимера от времени, полученные при проведении сополимеризации изопрена с АН и изопрена со стиролом в условиях, когда исходную эмульсию получают при смешении водного раствора эмульгатора и мономера. Видно, что их характер существенно зависит от природы мономеров и их соотношения в исходной системе. При сополимеризации изопрена и АН, взятых в весовом соотношении, равном 70 : 30 и 60 : 40 (рис. 1, а, кривые 1, 2), сополимеризация протекает практически без индукционного периода с постоянной скоростью до 70%-ной конверсии.

Аналогичный характер имеют кривые конверсия – время, полученные при сополимеризации изопрена со стиролом при высоком содержании стирола (равном 50–100%) в системе (рис. 1, б, кривые 1–3).

Иной характер кривых наблюдается при обогащении исходной системы сомономеров изопреном. В этом случае после стационарного периода, продолжающегося до 35–40%, скорость полимеризации либо резко возрастает (рис. 1, а, кривые 3–5), либо уменьшается (рис. 1, б, кривые 4, 5).

Известно, что скорость эмульсионной полимеризации определяется числом ПМЧ в системе и концентрацией мономеров в месте реакции, а длительность стационарного участка на кривой конверсия – время – дисперсностью макрокапель [7]. Характер кривой конверсия – время может существенно изменяться и при наличии гель-эффекта в процессе полимеризации [8].

Поскольку многие виниловые мономеры являются хорошими растворителями образующихся полимеров, считают, что в ПМЧ всегда достигается равновесная концентрация мономера [9].

При сополимеризации мономеров с различной реакционной способностью, в ходе полимеризации которых состав сополимера и сомономеров в ПМЧ может значительно изменяться, концентрация мономера в месте реакции может не оставаться постоянной вследствие снижения растворимости сополимера в смеси мономеров. Например, при изучении эмульсионной сополимеризации бутадиена и АН было установлено, что параметр

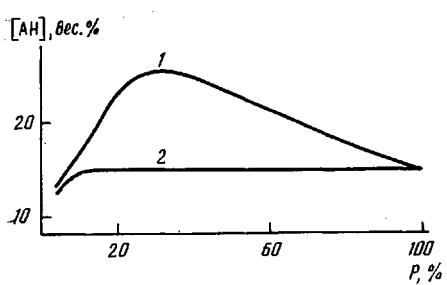


Рис. 2

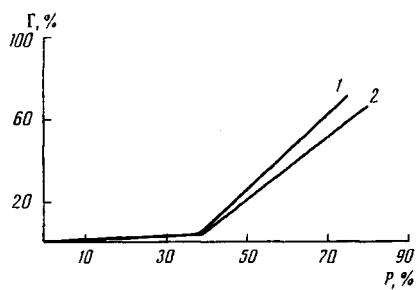


Рис. 4

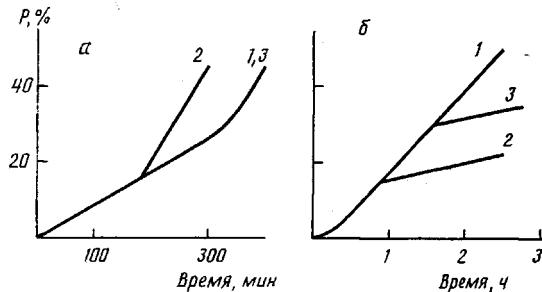


Рис. 3

Рис. 2. Изменение интегрального состава сополимера АН и изопрена от конверсии при введении эмульгатора в водную фазу (1) и в смесь мономеров (2). Весовое соотношение сомономеров 15 : 85

Рис. 3. Зависимость от времени выхода сополимера изопрена с АН (а) и изопрена со стиролом (б) при весовом соотношении сомономеров в исходной смеси 85 : 15 (а) и 50 : 50 (б) до (1) и после дополнительного введения изопрена в реакционную систему при конверсии 15 (2) и 30% (3)

Рис. 4. Изменение содержания геля ( $\Gamma$ ) в сополимерах АН и изопрена, полученных при весовом соотношении между сомономерами 40 : 60 (1) и 15 : 85 (2)

Хаггинса, характеризующий взаимодействие полимера с растворителем, существенно зависит от состава сополимера. Так, при обогащении сополимера АН, его растворимость в мономере ухудшается, параметр Хаггинса возрастает, и сомономерная смесь, которая на начальных стадиях полимеризации была хорошим растворителем для полимера, становится для него  $\theta$ -растворителем, а при дальнейшем повышении содержания звеньев АН в сополимере — плохим растворителем [10].

Другими словами, концентрация мономера в ПМЧ в случае обогащения сополимера по ходу сополимеризации АН должна непрерывно уменьшаться. На высоких конверсиях сополимер обогащается изопреном, и растворимость сополимера в мономерной смеси будет возрастать, что приведет к увеличению концентрации мономера в месте реакции и соответствующему возрастанию скорости процесса. В этом случае зависимость конверсия — время должна иметь вид, подобный приведенному на рис. 1, а (кривые 3—5).

Высказанное предположение подтверждается не только этими зависимостями, но и данными по составу сополимера изопрена и АН, по конверсии (рис. 2). Сополимер, полученный до конверсии 25%, обогащается АН, а при более высоких конверсиях — изопреном.

В пользу сделанного предположения свидетельствуют также данные по добавкам изопрена по ходу сополимеризации изопрена и АН, взятых в весовом соотношении 85 : 15 (рис. 3, а). При введении в реакционную систему изопрена при конверсии 15% общая скорость сополимеризации возрастает, а при добавлении его при конверсии 30%, когда образующийся сополимер обогащен изопреном, увеличения скорости не происходит.

В ходе этих опытов соотношение между углеводородной и водной фазами изменялось от 1 : 2 до 1 : 1,3.

Добавление изопрена при сополимеризации изопрена и стирола при конверсиях 15 и 30% (рис. 3, б) не приводит к повышению скорости сополимеризации, что понятно, так как, согласно работе [11], независимо от состава сополимера растворимость его в мономерах достаточно высока. Снижение скорости сополимеризации объясняется увеличением концентрации в системе малореакционноспособного мономера — изопрена.

В этих опытах соотношение между сомономерами и водной фазой составляло 1 : 2, в ходе добавления изопрена оно увеличивалось до 1 : 1,5.

Влияние гель-эффекта на форму кинетической кривой конверсия — время, по-видимому, незначительно. Как это видно из данных, приведенных на рис. 4, изменение содержания геля в сополимерах с различным содержанием АН в исходной системе практически одинаково, а форма кинетических кривых заметно отличается.

Как было сказано ранее, при исследовании сополимеризации акриловых мономеров было высказано предположение о том, что способ формирования ПМЧ определяет состав образующихся сополимеров. Чтобы выяснить, как влияет способ формирования ПМЧ на состав сополимеров при эмульсионной сополимеризации изопрена и АН, была проведена их сополимеризация в условиях преимущественного образования ПМЧ из водного раствора и мицелл эмульгатора и из микрокапель мономеров.

В первом случае к водному раствору эмульгатора добавляли сомономеры в количествах, соответствующих величинам их истинной растворимости и равновесной солюбилизации (таблица), и после перемешивания в течение 40 мин вводили инициатор. Зависимость выхода сополимера от времени для этого случая, приведенная на рис. 1, а (кривая 7), характеризуется длительным (до 70%) участком стационарной скорости.

Сополимер, полученный в данных условиях при конверсии 5%, значительно обогащен АН, содержание звеньев которого составляет 63%. При обычном способе приготовления эмульсионной системы в сополимере, полученном при конверсии 5%, содержится 13,0% связанныго АН (рис. 2).

Известно, что при полимеризации стирола формирование ПМЧ только из микрокапель мономера происходит при введении эмульгатора в мономер. Отмечалось, что вкладом мицелл в формирование ПМЧ в этом случае можно пренебречь [1].

Данные по исследованию сополимеризации изопрена и АН в условиях введения эмульгатора в смесь изопрена с АН приведены на рис. 1, а (кривая 6). Сополимеризацию проводили при соотношении изопрена : АН, равном 85 : 15, при котором, как следует из данных на рис. 1, а (кривая 3), при обычном способе приготовления эмульсии резко возрастает скорость после конверсии 25%.

Сополимеризация при введении эмульгатора в сомономеры протекает практически с постоянной скоростью до 60%-ной конверсии. Сополимер, полученный в этих условиях, в начале процесса (до конверсии 10%) обогащается АН, а затем практически до 100%-ной конверсии имеет постоянный состав.

Проведенное исследование показывает, что состав образующегося сополимера и форма кинетической кривой конверсия — время при сополимеризации изопрена и АН зависит от механизма формирования ПМЧ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Жаченков С. В., Литвиненко Г. И., Каминский В. А., Ильменев П. Е., Павлов А. В., Гурьянова В. В., Грицкова И. А., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1249.
2. Guillot I. // Acta Polymerica. 1981. V. 32. № 10. Р. 593.
3. Трегубенков С. И., Седакова Л. И., Скворцов В. Г., Грицкова И. А., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 11. С. 873.
4. Седакова Л. И., Грицкова И. А., Бережной Г. Д., Устинова З. М., Карапян О. М. // Изв. вузов. Сер. химия и хим. технология. 1974. Т. 17. № 9. С. 1393.
5. Вацукел П. // Химия мономеров / Под ред. Кнунианца И. Л. М., 1960. 738 с.
6. Симакова Г. А., Яковлева И. М., Грицкова И. А., Праведников А. Н. // Коллоид. журн. 1983. Т. 45. № 6. С. 1208.
7. 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.

8. Гладышев Г. П., Гибов К. М. // Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования. Алма-Ата, 1968. С. 26.
9. Gardon J. L. // J. Polymer. Sci. A-1. 1968. V. 6. № 10. P. 2859.
10. Svecov O. K., Mironova N. M., Sapiro Ju. E., Petuchov N. P., Erofeev Y. Ju., Eršov A. A. // Faserforsch. und Textiltechn. 1977. B. 28. № 5. S. 217.
11. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Грищенко Т. М., Веселовский Р. А. // Справочник по химии полимеров. Киев, 1971. 422 с.

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

Поступила в редакцию  
12.VIII 1986

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

**EMULSION COPOLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE WITH ISOPRENE  
AND STYRENE WITH ISOPRENE FORIOUS WAYS OF FORMATION  
OF POLYMER-MONOMER PARTICLES**

Tregubenkova S. I., Bryzgachev A. A., Sedakova L. I.,  
Gritskova I. A., Pravednikov A. N.

**S u m m a r y**

Composition of products of copolymerization of acrylonitrile with isoprene in emulsion has been found to depend on the way of formation of polymer-monomer particles. The obtained results are compared with the data on emulsion copolymerization of isoprene with styrene.