

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. В. ТКАЧЕНКО и П. М. ХОМИКОВСКИЙ

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1,1-ДИХЛОРЭТИЛЕНА В РАСТВОРАХ
ЭМУЛЬГАТОРОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ВОДОРАСТВОРИМОЙ
ПЕРЕКИСИ (К МЕХАНИЗМУ ЭМУЛЬСИОННОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ)**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 24 III 1950)

1. В предыдущих работах было показано (1, 2), что при полимеризации цианистого винила в растворах мыл и в эмульсиях под влиянием водорастворимой перекиси реакция протекает в молекулярном водном растворе мономера и инициатора и в полимерных частицах. Цианистый винил, растворенный в мицеллах эмульгатора, не полимеризуется под влиянием водорастворимой перекиси.

Скорость полимеризации метилметакрилата (2) в растворах мыл и в эмульсиях больше, чем в воде, и возрастает с увеличением концентрации мыла в растворе до некоторого предела, после которого, при дальнейшем увеличении содержания эмульгатора, остается постоянной. Этот результат был объяснен особенностями реакции в полимерных частицах, состоящими в том, что при полимеризации веществ, полимеры которых набухают в собственном мономере, образование разветвленных сетчатых структур (3) и резкое повышение вязкости (4) в частицах вызывает увеличение скорости реакции *.

Так как цианистый винил значительно растворим в воде **, представляло интерес исследовать скорость полимеризации практически нерастворимого в воде мономера, полимер которого также весьма ограниченно набухает в своем мономере. Для этих опытов был взят 1,1-дихлорэтилен. Коэффициент распределения этого мономера между водой и мицеллами эмульгатора (при 40°), вычисленный по данным табл. 1, имеет величину порядка 500.

Таблица 1

Концентрация мыла (натриевых солей сульфокислот) в водном растворе в вес. %	0	0,1	0,5	3,0	5,0	7,5	10	
Растворимость 1,1-дихлорэтилена в растворах мыл (40°) в г/100 мл . . .	меньше	0,06	0,06	0,31	1,5	3,0	4,1	5,1
Концентрация 1,1-дихлорэтилена в мицеллах мыла в вес. %	—	37,5	38,3	33,4	37,3	35,3	33,8	

* Часто наблюдающееся при эмульсионной полимеризации повышение скорости (по сравнению со скоростью полимеризации в гомогенных системах) достигается также путем повышения скорости инициирования (применение более активных водорастворимых перекисей, например, надсернокислых солей, а также использование окислительно-восстановительных систем (5, 6)).

** Растворимость цианистого винила в воде при 20° равна 7,3, при 60° — 8,8%. Коэффициент распределения цианистого винила между мицеллами пальмитата калия и водой (при 60°) $K \sim 4$.

2. Исследована растворимость 1,1-дихлорэтилена в растворах эмульгаторов (натриевых солей сульфокислот жирного ряда C_{12} — C_{18} и пальмитата калия) различной концентрации (табл. 1) и скорость полимеризации в этих растворах, насыщенных мономером. Насыщение латекса мономером поддерживалось в течение всего полимеризационного процесса путем подачи мономера через паровую фазу (в вакууме). Опыты проводились в отсутствие воздуха. Скорость встряхивания реакционного сосуда (рис. 1) выбиралась такой, чтобы дальнейшее увеличение числа встряхиваний не оказывало влияния на скорость реакции. Этим методом воспроизводятся процессы, протекающие в водной фазе при полимеризации в эмульсии.

Как видно из рис. 2, после установления стационарного режима скорость реакции в данном опыте остается постоянной до значительной глубины полимеризации. Скорость реакции в области стационарности (угол наклона прямолинейной части кривых к оси абсцисс) возрастает с увеличением концентрации эмульгатора от 0,1 до 5%, и остается постоянной в области его концентраций от 5 до 10%. Увеличению скорости полимеризации с температурой отвечает величина суммарной энергии активации $E = 14$ ккал/моль.

Оценка размера полимерных частиц по мутности получаемых латексов показала, что средний размер частиц уменьшается с увеличением концентрации мыла до 5%, а в области его концентраций от 5 до 10% не изменяется.

3. Возможно, что при полимеризации веществ, весьма мало растворимых в воде (1,1-дихлорэтилен, стирол* и др.), реакция инициирования протекает в мицеллах эмульгатора, содержащих растворенный мономер, как это принято в рабо-

тах А. И. Юрженко (7). Можно предположить также, что при полимеризации этих мономеров в растворах эмульгаторов под влиянием водорастворимых перекисей инициирование осуществляется в молекулярном водном растворе, так же как и в случае мономеров, растворимых в воде в большой степени (как это показано в наших работах (1, 2)). Однако в случае веществ, весьма мало растворимых в воде, концентрация мономера в водном растворе очень мала, поэтому полимеризация в молекулярном водном растворе протекает с небольшой скоростью (кривая 1 на рис. 2).

При полимеризации в растворах эмульгаторов в мицеллах растворяется не только мономер, но и образующиеся в воде активные частицы, содержащие одну или несколько молекул мономера **. Таким образом активные частицы переходят в среду с высокой концентрацией мономера (около 35%), в которой и происходят дальнейшие реакции (рост и обрыв цепей). При этом также образуются полимерные частицы с фиксированным абсорбционным слоем эмульгатора, представляющие собой отдельную фазу ***. Для того чтобы на каждую мицеллу мыла с радиусом 25 Å пришлось по одной активной частице, содержащей одну или несколько молекул мономера (при его растворимости в воде около 0,1%), необходима концентрация мыла в растворе порядка 1—10%.

* Растворимость стирола в воде составляет величину порядка 0,02%.

** Так как мицеллы эмульгатора представляют собой рой, между которыми происходит обмен молекулами мыла и растворенного вещества (через молекулярный раствор в воде), то такой процесс растворения активных частиц в мицеллах вполне вероятен.

*** В этом состоит отличие полимерных частиц от мицелл эмульгатора, содержащих растворенный мономер.

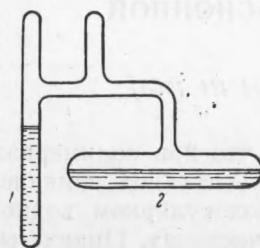


Рис. 1. 1 — мономер, 2 — раствор перекиси и эмульгатора в воде

Иначе протекает полимеризация мономеров, растворимых в воде в большей степени (эфиры акриловой и метакриловой кислот*, цианистый винил и др.). В этом случае при полимеризации в молекулярном водном растворе могут образоваться относительно длинные цепные молекулы, выпадающие из водного раствора и образующие агрегаты, стабилизированные мылом (полимерные частицы). При этом основная масса полимерных частиц возникает без участия мицелл мыла, содержащих растворенный мономер.

Особенности реакций в полимерных частицах и влияние размера частиц на скорость реакции рассмотрены в наших предыдущих работах^(1, 2).

4. Резкий подъем кривых полимеризации (рис. 2) в начале процесса обусловлен растворением мономера в растворах эмульгатора. Перегиб кривых (при $t = t_1$) соответствует насыщению воды и мицелл мономером (ср. табл. 1).

В начале процесса, до израсходования мономера, растворенного в мицеллах эмульгатора, рост и обрыв цепей осуществляются в этих мицеллах. Концентрация мономера в мицеллах эмульгатора при его различных концентрациях приблизительно постоянна (табл. 1) и количество образующегося полимера за время $t = t_2$ (рис. 2) должно увеличиваться пропорционально концентрации мыла. После израсходования мономера, растворенного в мицеллах, реакция протекает в полимерных частицах или на их поверхности (область постоянной скорости реакции).

Наблюдающийся после насыщения растворов период очень медленного поглощения 1,1-дихлорэтилена обусловлен тем, что при 40° время полимеризации мономера, растворенного в мицеллах (t_2), больше времени насыщения растворов мыла мономером (t_1) **. По мере накопления полимера (и перехода мицелл в полимерные частицы) количество поглощаемого мономера увеличивается. Начало прямолинейных участков кривых полимеризации, повидимому, отвечает окончанию процесса формирования полимерных частиц.

Реакция в полимерных частицах после достижения стационарного состояния (при $t > t_2$, рис. 2) протекает в данном опыте с постоянной скоростью до накопления значительных количеств полимера в латексе. Так как полимер 1,1-дихлорэтилена практически нерастворим в мономере, полимеризация, повидимому, происходит на поверхности полимерных частиц. В этом случае постоянство скорости реакции может быть вызвано тем, что в процессе полимеризации уменьшается отношение мыло/полимер, что может вызвать коагуляцию полимерных частиц, так что общая поверхность этих частиц мало изменяется во времени. Наблюдаю-

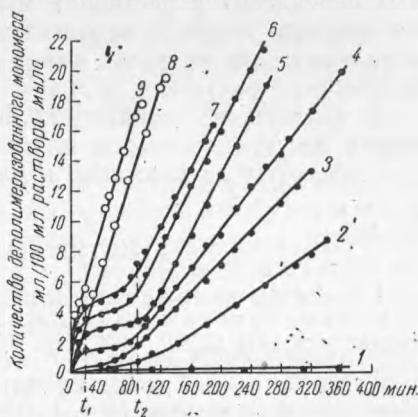


Рис. 2. Полимеризация 1,1-дихлорэтилена в растворах натриевых солей сульфокислот. Надсернокислого калия 0,3%. Кривые 1—7 при температуре 40° , кривые 8—9 при 50° . Концентрация эмульгатора: 1—0%, 2—0,1%, 3—0,5%, 4—3%, 5—5,0%, 6—7,5%, 7—10%, 8—3%, 9—5%

* Растворимость метилметакрилата в воде при комнатной температуре около 1%.

** Различие в скоростях растворения и полимеризации имеет место при 40° . При 50° скорости полимеризации и растворения в мицеллах мыл имеют близкие значения (так как скорость реакции значительно быстрее увеличивается с повышением температуры, чем скорость растворения) и при этой температуре перегиба кривых поглощения не наблюдается.

щаяся зависимость скорости реакции от концентрации эмульгатора, как и при полимеризации метилметакрилата (2), связана, очевидно, с уменьшением размера полимерных частиц при увеличении содержания мыла.

Таким образом, при полимеризации с водорастворимыми перекисями главная роль эмульгатора состоит в стабилизации полимерных частиц, так как скорость реакции зависит от их размера. В случае мономеров даже в небольшой степени растворимых в воде (около 1%) основная масса полимерных частиц возникает независимо от мицелл эмульгатора. При полимеризации веществ практически в воде нерастворимых полимерные частицы образуются из мицелл мыла, как это показано в работах А. И. Юрженко (7). Независимо от места инициирования, главная масса полимера образуется в этих частицах.

Основной особенностью полимеризации (под влиянием водорастворимых перекисей) в растворах мыл и в эмульсиях является образование полимерных частиц небольшого размера, содержащих малое число полимерных радикалов в одной частице. В этих частицах в самом начале процесса создаются условия, затрудняющие реакции обрыва цепей.

В заключение выражаем благодарность чл.-корр. АН СССР С. С. Медведеву за ценные советы и указания при выполнении этой работы и С. С. Бобкову за внимание к работе.

Поступило
12 I 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. М. Хомиковский, ДАН, 60, 615 (1948). ² П. М. Хомиковский, Е. В. Заболотская и С. С. Медведев, Доклады к 6-й конф. по высокомол. соединениям, АН СССР, 1949, стр. 45. ³ П. С. Шанторович и С. С. Медведев, ЖФХ, 21, 1163 (1947). ⁴ С. С. Медведев, О. М. Корицкая и Е. Н. Алексеева, ЖФХ, 17, 391 (1943). ⁵ П. М. Хомиковский, Высокомолекулярные соединения, № 8, 1 (1949). ⁶ В. А. Деревицкая и А. А. Степихеев, там же, № 7, 14 (1948). ⁷ А. И. Юрженко, ЖОХ, 16, 1171 (1946); А. И. Юрженко и С. М. Минц, ДАН, 47, 106 (1945); 55, 339 (1947); А. И. Юрженко и М. Колечкова, ДАН, 47, 354 (1945).