

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И КОЛИЧЕСТВА ЭМУЛЬГАТОРОВ
НА СКОРОСТЬ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА**

Чжан Чин-юй, Ченъ Цзе, Сунъ Цзя-чженъ, Гао Го-цэин

Известно, что в процессе эмульсионной полимеризации роль эмульгатора заключается главным образом в том, что он в водной фазе эмульсии образует мицеллы, в которых коллоидно растворен мономер. Мицеллы представляют собой главное место инициирования при эмульсионной полимеризации, поэтому они непосредственно влияют на скорость полимеризации во времени. Роль эмульгатора состоит также в том, что эмульгатор стабилизирует капли эмульсии мономера, образуя защитные адсорбционные слои и в процессе полимеризации стабилизирует полимерно-мономерные частицы. Таким образом, природа и количество эмульгаторов должны влиять на скорость полимеризации. Юрженко [1] и Кольтгоф [2, 3] нашли, что скорость полимеризации зависит от природы эмульгаторов. Что касается влияния содержания эмульгатора на скорость полимеризации, то, как правило, с увеличением количества эмульгатора скорость процесса увеличивается. Однако это ускоряющее влияние эмульгатора проявляется только до некоторого предела. Повышение скорости полимеризации при дальнейшем увеличении содержания эмульгатора незначительно [1, 2, 4].

Вопрос о природе влияния эмульгаторов на скорость эмульсионной полимеризации до настоящего времени еще окончательно не выяснен. Кольтгоф [2] лишь отметил, что скорость на ранней стадии полимеризации пропорциональна количеству эмульгатора, но при глубине превращения выше 25% скорость не зависит от количества эмульгатора; объяснения этому факту дано не было. Юрженко показал, что коллоидная (сопряженная) растворимость мономеров увеличивается с повышением концентрации эмульгатора и этим обусловлено увеличение скорости полимеризации. Однако Юрженко и Кольтгоф не исследовали изменения скорости полимеризации во времени в зависимости от количества эмульгаторов. Винтген [4] изучал влияние олеата натрия и некаля на скорость эмульсионной полимеризации стирола и показал, что число частиц в латексе увеличивается пропорционально количеству эмульгатора, а размер частиц уменьшается. Мы считаем, что число и размер частиц, образующихся в процессе полимеризации, непосредственно связаны с поверхностью адсорбционного слоя, и величину поверхности частиц необходимо учитывать при рассмотрении влияния эмульгатора.

Уравнение кинетики эмульсионной полимеризации было дано Смитом и Юэртом [5] на основании результатов работ [6]. По этому уравнению скорость полимеризации пропорциональна числу полимерно-мономерных частиц, а число частиц, зависящее от природы и количества эмульгаторов, должно быть связано с поверхностью частиц. Шейнкер и Медведев [7] показали, что процесс эмульсионной полимеризации осуществляется вблизи адсорбционного слоя на поверхности полимерных частиц, причем эта поверхность не изменяется в ходе процесса. Из этого следует, что поверхность полимерно-мономерных частиц представляет собой фактор, регулирующий скорость полимеризации. Однако в работе [7] были исследованы

реакции только с эмульгатором одного типа и не было выяснено влияние природы и количества эмульгатора на скорость эмульсионной полимеризации.

Таким образом, зависимость изменения скорости эмульсионной полимеризации во времени от природы эмульгаторов пока не установлена. Мы считаем полезным исследовать этот вопрос, весьма важный для выяснения механизма эмульсионной полимеризации. В соответствии с двумя разными механизмами [5, 7] скорость полимеризации должна зависеть или от числа частиц, или от их поверхности.

Нами изучена эмульсионная полимеризация стирола. Эмульгаторами служили некаль, олеат натрия и додецилсульфат натрия; в качестве инициатора был применен надсернокислый калий. Полимеризацию проводили с разными количествами эмульгаторов. Было изучено изменение скорости полимеризации во времени. Кроме того, была определена поверхность частиц латекса, полученного при разной глубине превращения, методом титрования мылом [8].

Методика

Исходные вещества: Стирол n_D^{25} 1.5437, чистота 99,6 %. Надсернокислый калий — химич. чистый. Олеат натрия получали из олеиновой кислоты, очищенной трехкратной перекристаллизацией из спирта, путем нейтрализации едким натром в этиловом спирте. Додецилсульфат натрия очищали трехкратной перекристаллизацией из смеси спирта и ацетона. Некаль получали из технического продукта (некаль Вх) экстракцией этиловым эфиром. Воду перегоняли два раза.

Рецептура полимеризации (в вес. частях):

стирола	— 100,0;
надсернокислого калия	— 0,3;
эмульгатора	— переменное количество;
воды	— 180,0.

Полимеризацию проводили в стеклянных бутылках емкостью 240 мл, из которых шприцем отбирали пробы при различных степенях превращения.

Реагенты вводили в следующей последовательности: эмульгатор, вода, мономер и надсернокислый калий, затем продували азотом. Полимеризацию проводили в водяном термостате при температуре $40 \pm 0,1^\circ$ при перемешивании (40 об/мин).

Экспериментальные данные

Скорость полимеризации и поверхность частиц определены после исчезновения мицелл мыла из водной фазы. Опыты проведены с тремя эмульгаторами. Максимальное количество эмульгатора — 5 % от веса мономера. На рис. 1, а — в приведена зависимость глубины полимеризации от времени. Скорости полимеризации, указанные в таблицах, вычислены по наклону прямолинейной части кривых, выраждающих зависимость выхода полимера от времени.

Из рис. 1, а — в и табл. 1 видно, что скорость полимеризации понижается с уменьшением количества эмульгатора. При одинаковом количестве эмульгаторов по влиянию на скорость полимеризации исследованные эмульгаторы располагаются в ряд: олеат натрия > додецилсульфат натрия > некаль.

В табл. 2 приведены данные о поверхности частиц при различной глубине полимеризации.

Из табл. 2 видно, что в процессе полимеризации суммарную поверхность частиц можно считать постоянной. Для каждого эмульгатора с увеличением его количества возрастает и суммарная поверхность частиц.

В случае применения одинаковых количеств различных эмульгаторов суммарная поверхность частиц различна. Наибольшая поверхность была получена с олеатом натрия, наименьшая — с некалем.

В табл. 3 приведены данные о скорости полимеризации и средних значениях суммарной поверхности частиц. Из таблицы видно, что при увеличении содержания эмульгатора от $\frac{3}{4}x$ до $\frac{1}{2}x$ скорость полимеризации возрастает и при концентрации эмульгатора, равной $\frac{3}{4}x$, скорость полимеризации достигает предельной постоянной величины. Поверхность частиц с повышением количества эмульгатора увеличивается. Таким образом, чем больше количество эмульгатора, тем большая суммарная поверхность частиц, образующихся в процессе полимеризации, и следователь-

Таблица 1

Скорость полимеризации во времени при различных концентрациях эмульгаторов (% превращения в час.)

Эмульгатор	Количество эмульгаторов				
	x^*	$\frac{3}{4}x$	$\frac{1}{2}x$	$\frac{1}{4}x$	$\frac{1}{6}x$
Некаль	10,3	10,3	9,8	6,2	3,9
Олеат натрия	23,0	23,0	21,8	17,3	12,3
Додецилсульфат натрия	19,8	19,8	15,0	10,5	2,7

* x в этой таблице и далее — 5 вес. % от веса мономера.

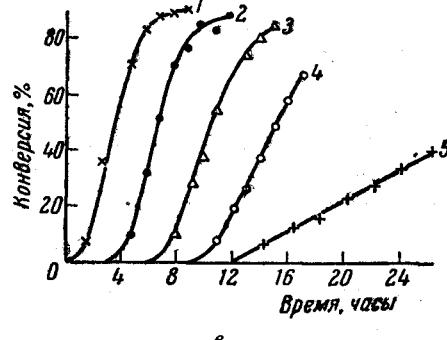
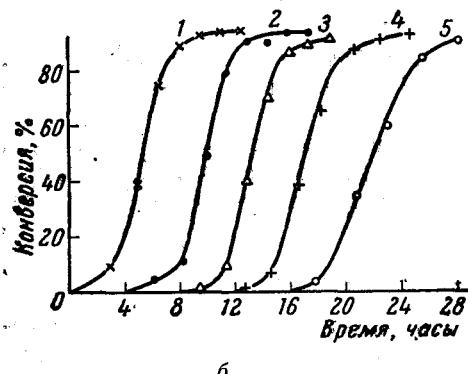
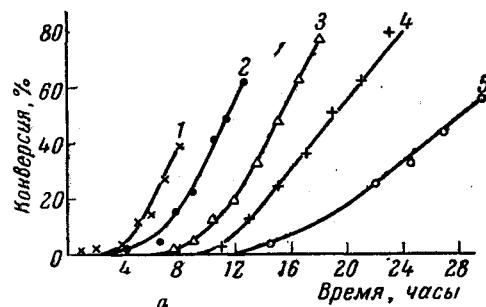


Рис. 1. Зависимость конверсии от времени при полимеризации стирола (отсчет времени через три часа после смешения):

а — в присутствии некалея, б — олеата натрия, в — додецилсульфата натрия.

1— $1x$; 2— $\frac{3}{4}x$; 3— $\frac{1}{2}x$; 4— $\frac{1}{4}x$; 5— $\frac{1}{6}x$

но, тем выше скорость последней. Из этого следует, что количество эмульгатора может влиять на скорость полимеризации, которая увеличивается с ростом количества эмульгатора и поверхности частиц. Из результатов, полученных с одинаковыми количествами различных эмульгаторов, видно, что в этих условиях (при всех концентрациях эмульгаторов) по влиянию на скорость процесса и на величину поверхности полимерно-мономерных частиц эмульгаторы располагаются в ряд: олеат натрия $>$ додецилсульфат натрия $>$ некаль. Приведенные данные показывают, что эмульгаторы различной природы влияют на скорость полимеризации главным

Таблица 2
Суммарная поверхность (S) частиц (в 1 г латекса)

Эмульгатор	Количество эмульгаторов							
	x		$\frac{3}{4}x$		$\frac{1}{2}x$		$\frac{1}{4}x$	
	Конверсия, %	S, m^2	Конверсия, %	S, m^2	Конверсия, %	S, m^2	Конверсия, %	S, m^2
Некаль	28	8,9	16	6,4	33	5,5	24	1,6
	39	8,9	42	6,7	48	6,5	36	1,7
			47	6,4	63	6,8	51	1,6
			60	6,1			79	1,4
Среднее значение*		8,9		6,4		6,3		1,6
Олеат натрия	74	17,1	49	15,5	41	13,4	38	9,2
	88	16,2	79	15,4	70	14,0	65	9,5
	93	17,4	89	13,8	86	14,4	87	9,7
	94	15,8	94	12,4	89	12,2	90	7,8
Среднее значение*		17,1		15,5		13,7		
Додецилсульфат натрия	34	16,1	33	13,5	28	12,4	19	9,6
	70	16,7	51	13,3	37	11,6	26	8,8
	83	16,9	66	15,5	54	11,6	37	8,4
	87	17,4	77	13,9	63	13,3	49	8,5
	88	13,8	85	12,9	74	12,8	67	8,5
Среднее значение*		16,4		14,1		12,3		8,8

* Среднее значение суммарной поверхности частиц, конверсия до 80%.

образом потому, что суммарная поверхность частиц, образующихся в присутствии этих эмульгаторов, различна.

Для того чтобы сравнить влияние природы эмульгаторов на скорость полимеризации, вычислены скорости процесса на единицу поверхности частиц. Из табл. 3 видно, что различие в скоростях полимеризации, отнесенных к единице поверхности, для разных эмульгаторов не так велико, как это наблюдается для общих скоростей полимеризации. Следует указать, что при применении различных количеств эмульгаторов скорость полимеризации в присутствии некаля значительно меньше скорости полимеризации в присутствии олеата натрия. Это объясняется тем, что суммарная поверхность частиц, образующаяся в присутствии некаля, меньше суммарной поверхности частиц, образующихся в случае применения олеата натрия. Кроме того, когда количество эмульгатора более $\frac{3}{4}x$, скорость полимеризации, отнесенная к единице поверхности, уменьшается. Это можно объяснить тем, что с увеличением количества эмульгатора суммарная поверхность частиц возрастает и, следовательно, скорость полимеризации должна увеличиваться; однако скорость полимеризации на единицу поверхности уменьшается, и наблюдаемое постоянство общей скорости может быть осуществлено взаимной компенсацией этих двух влияний. Причина изменения скорости полимеризации, отнесенной к единице поверхности с различными эмульгаторами, не выяснена. По теории Смита и Юэрта [5] число полимерно-мономерных частиц остается постоянным в

Таблица 3

Суммарная поверхность частиц (S , m^2/g латекса), общая скорость полимеризации (R , %/час) и скорость полимеризации, отнесенная к единице поверхности ($R/S \cdot W$, % час $\cdot m^2$) *

Эмульгаторы		Количество эмульгаторов				
		x	$1/4x$	$1/2x$	$1/4x$	$1/8x$
Некаль	S	8,9	6,4	6,3	1,6	—
	W *	85,6	85,2	84,8	84,5	84,3
	R	10,3	10,3	9,8	6,2	3,9
	$R/S \cdot W \cdot 10^2$	1,4	1,9	1,8	4,6	—
Олеат натрия	S	17,1	15,5	13,9	9,4	—
	W	85,6	85,2	84,8	84,5	84,3
	R	23,0	23,0	21,8	17,3	12,3
	$R/S \cdot W \cdot 10^2$	1,6	1,7	1,9	2,2	—
Додецилсульфат натрия	S	16,4	14,1	12,3	8,8	—
	W	85,6	85,2	84,8	84,5	84,3
	R	19,8	19,8	15,0	10,5	2,7
	$R/S \cdot W \cdot 10^2$	1,4	1,6	1,4	1,4	—

* W — вес латекса в граммах.

процессе реакции и, следовательно, поверхность частиц должна увеличиваться с глубиной полимеризации. Однако из результатов, полученных в нашей работе, видно, что в процессе реакции поверхность частиц не изменяется, что находится в противоречии с представлениями Смита и Юэрта. По теории, развитой Шейнкер и Медведевым [7], процесс полимеризации протекает вблизи адсорбционного слоя эмульгаторов, и в ходе процесса поверхность частиц остается постоянной. Наши экспериментальные результаты согласуются с механизмом полимеризации, предложенным этими авторами. По этим представлениям количество частиц с глубиной превращения в результате коалесценции уменьшается так, что поверхность частиц сохраняется постоянной.

В нашей работе не было определено изменение числа частиц в ходе процесса. При помощи электронно-микроскопических измерений ван-дер-Гофф [9] показал, что в полистирольном латексе в интервале глубин превращения от 17 до 70% число частиц не изменяется. Однако в этой работе поверхность частиц не была определена. Вполне надежно выяснить механизм эмульсионной полимеризации можно только путем одновременного определения количества и поверхности частиц.

Выходы

1. Природа и количество эмульгатора оказывают влияние на скорость эмульсионной полимеризации в течение всего процесса.

2. Установлено, что общая поверхность полимерных частиц в присутствии различных эмульгаторов различна, но разница в скоростях полимеризации, отнесенных к единице поверхности, не велика. Влияние природы эмульгатора на скорость полимеризации в основном сводится к влиянию поверхности полимерно-мономерных частиц.

3. Величина поверхности частиц влияет на скорость полимеризации. Чем больше количество эмульгатора, тем большее поверхность частиц, и, следовательно, тем выше скорость полимеризации. При концентрации эмульгатора выше $\frac{3}{4}x$ скорость полимеризации достигает постоянной величины. Это, вероятно, обусловлено противоположным влиянием двух факторов: уменьшением скорости полимеризации в единице поверхности полимерных частиц и увеличением их поверхности.

4. Данные этой работы подтверждают предположение о протекании полимеризации в адсорбционном слое.

Институт прикладной
химии АН КНР

Поступила в редакцию
17 II 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Юрченко, Ж. общ. химии, 16, 1171, 1946.
2. I. M. Kolthoff, E. I. Meehan, C. W. Carr, J. Polymer Sci., 6, 73, 1951.
3. C. W. Carr, I. M. Kolthoff, E. I. Meehan, D. F. Williams, J. Polymer Sci., 5, 201, 1950.
4. R. Wintger, G. Sinn, Kolloid-Z., 122, 103, 1951; R. Wintger, Jurgen-Lohmann, Kolloid-Z., 122, 148, 1951.
5. W. V. Smith, R. H. Ewart, J. Chem. Phys., 16, 592, 1948.
6. W. D. Harkins, J. Amer. Chem. Soc., 69, 1428, 1947; J. Polymer Sci., 5, 217, 1950.
7. А. П. Шейнкер, С. С. Медведев, Ж. общ. химии, 29, 250, 1955.
8. S. H. Magon, M. E. Elder, I. H. Ulevitch, J. Colloid Sci., 9, 89, 1954.
9. B. M. E. van der Hoff, J. Phys. Chem., 60, 1250, 1956.

THE EFFECT OF THE NATURE AND QUANTITY OF EMULSIFIER ON THE RATE OF EMULSION POLYMERIZATION OF STYRENE

Chzhan Tsin-yui, Chen Tse, Sun' Tsya-chzhen, Gao Go-tsin

Summary

A study has been made of the effect of the nature and quantity of emulsifier on the rate of emulsion polymerization. It has been found that the surface of the polymer particles depends upon the nature of the emulsifier, while the surface of the polymer-monomer particles determines the rate of polymerization. The results confirm the assumption as to the polymerization taking place in the adsorption layer of the polymer-monomer particles.