

КИНЕТИКА ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

Г. Д. Бережной, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев

Для выяснения особенностей эмульсионной полимеризации важное значение имеет установление влияния природы и концентрации эмульгаторов и инициаторов на кинетику процесса. В литературе нет достаточно полных данных о таком влиянии, полученных в широком интервале концентраций.

В данной работе были исследованы зависимости скорости полимеризации стирола в эмульсии и средних молекулярных весов полимеров от природы и концентрации инициаторов (надсернокислого калия, динитрила азоизомасляной кислоты и гидроперекиси *n*-трет. бутилизопропилбензола), концентрации эмульгатора МК (мерзолят, Na-соли сульфокислот жирного ряда состава C₁₂—C₁₈) и температуры.

Исходные продукты. Стирол. Технический продукт дважды промывали 5%-ным раствором едкого натра для освобождения его от стабилизатора (гидрохинона) (1 мл щелочи на 2 мл стирола) и затем несколько раз водой (1 часть воды на 2 части стирола) до нейтральной реакции. Стирол сушили хлористым кальцием и дважды перегоняли в вакууме. Отбирали фракцию, кипящую при 41°/16 мм, d_4^{20} 0,9060, n_D^{20} 1,5450.

Персульфат калия. Применяли «химически чистый» персульфат калия, содержащий 99,0% чистого вещества.

Гидроперекись *n*-трет. бутилизопропилбензола. Технический продукт растворяли в небольшом количестве метилового спирта, а затем высаживали водой. Выпавшие кристаллы гидроперекиси отфильтровывали, после чего многократно (5 раз) перекристаллизовывали из петролейного эфира. Очищенную гидроперекись 10 дней сушили в вакууме. Высущенный продукт содержал 97,5% активной гидроперекиси.

Динитрил азоизомасляной кислоты (ДН). Технический продукт многократно перекристаллизовывали из метилового спирта и затем сушили в вакууме.

Эмульгатор МК (натриевые соли сульфокислот жирного ряда среднего состава C₁₈H₃₁SO₃Na). Технический продукт растворяли в дистиллированной воде и к 20%-ному водному раствору эмульгатора прибавляли 20% метилового спирта, считая на первоначальный раствор. Полученный водно-спиртовый раствор эмульгатора оставляли на сутки в делильной воронке, затем отделяли верхний углеводородный слой и добавляли метиловый спирт до соотношения 1 : 1. При охлаждении до 10—12° выпадали NaCl и Na₂SO₄. Эти соли отфильтровывали, от фильтрата отгоняли спирт и водный раствор эмульгатора концентрировали в вакууме до 37%.

Дисперсионная среда: вода — бидестиллат; вторую перегонку проводили с щелочным раствором перманганата калия.

Толуол: технический продукт сушили хлористым кальцием и перегоняли при 109,7°.

Метиловый спирт: технический продукт сушили прокаленным сульфатом меди, а затем перегоняли при 65°.

Методика исследования

Для определения скорости полимеризации была применена дилатометрическая методика. Заполнение дилатометров мономером и раствором эмульгатора проводили в вакууме. Освобождение раствора эмульгатора и мономера от растворенного в них воздуха и заполнение дилатометров осуществляли по методике, описанной в ряде работ [1,2]. Эмульсию создавали при помощи магнитной мешалки, помещенной в сосуд дилатометра. После проведения полимеризации полимер высаживали квасцами,

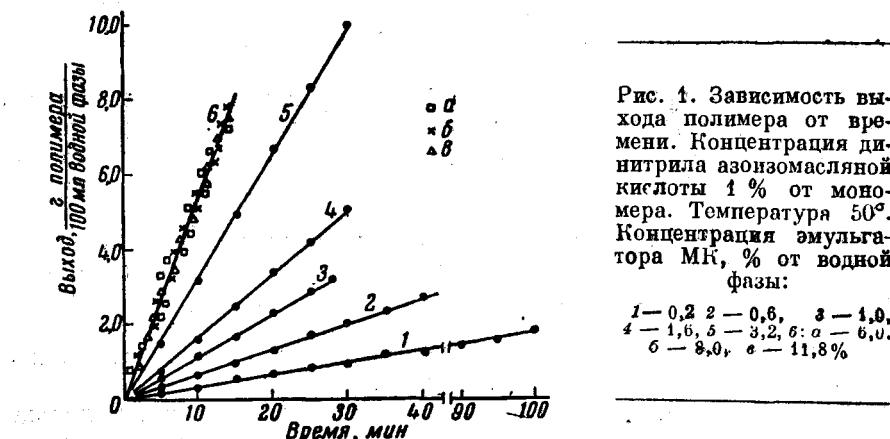


Рис. 1. Зависимость выхода полимера от времени. Концентрация динитрила азоизомасляной кислоты 1 % от мономера. Температура 50°. Концентрация эмульгатора МК, % от водной фазы:

1 — 0,2, 2 — 0,6, 3 — 1,0,
4 — 1,6, 5 — 3,2, 6: □ — 6,0,
6 — 8,0, ◆ — 11,8 %

многократно промывали водой, трижды переосаждали метиловым спиртом из раствора в толуоле и высушивали до постоянного веса в вакууме при комнатной температуре. Молекулярный вес полученных полимеров определяли вискозиметрически в толуоле при 30°. Для вычисления молекулярного веса были использованы уравнения [3,4]:

$$M_n = 181600 [\eta]^{1,39}, \quad [\eta] = 4,61 \cdot 10^{-3} \cdot P_n^{0,73}$$

Расхождения в молекулярных весах, подсчитанных по этим уравнениям, не превышают 15 %.

Полимеризацию стирола проводили при постоянном соотношении мономер: раствор эмульгатора МК = 1 : 3. Скорость полимеризации определяли из угла наклона кривых, характеризующих выход полимера во времени (рис. 1). Из рис. 1 видно, что полимеризация протекает без индукционного периода и с постоянной скоростью.

Специальными опытами, проведенными в одних и тех же условиях, но до различных глубин полимеризации (10—70 %), было показано, что молекулярный вес полимера не меняется с глубиной превращения.

Результаты опытов

Инициатор — персульфат калия. При содержании эмульгатора МК, равном 1 %, начальный участок кривой, выражющей зависимость скорости от концентрации инициатора, хорошо удовлетворяет соотношению $v = k [I]^{1/2}$, где $[I]$ — концентрация персульфата калия в % от водной фазы. Затем показатель степени падает и в интервале от 0,6 до 3 % персульфата калия скорость не зависит от концентрации инициатора (рис. 2, 1). При содержании эмульгатора, равном 5 %, зависимость скорости реакции от корня квадратного из концентрации инициатора соблюдается до его содержания, равного 0,8 %, и затем скорость возрастает более медленно до концентрации персульфата калия, равной 3 % (рис. 2, 2).

Зависимость скорости полимеризации от концентрации эмульгатора при постоянной концентрации персульфата калия, равной 0,1 %, как это видно из рис. 3 и 4, удовлетворительно описывается уравнением $v = k [S]^{1/2}$, где $[S]$ — концентрация эмульгатора в % от водной фазы. Показатель степени, найденный из рис. 4, равен 0,49—0,50.

Энергия активации процесса полимеризации, инициированного персульфатом калия, найденная из величин начальных скоростей полимеризации при разных температурах (табл. 1), равна 14,0 ккал/моль.

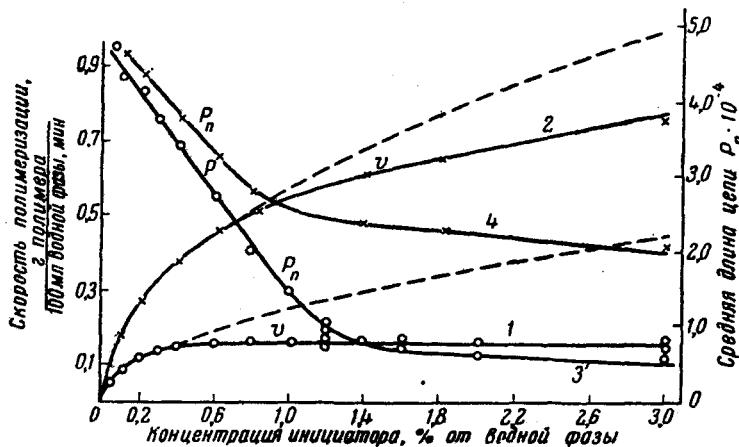


Рис. 2. Влияние концентрации персульфата калия на скорость полимеризации стирола в эмульсии и среднюю длину цепи (P_n). Температура 40°. 1—3—1% МК; 2 и 4—5% МК. Пунктирные кривые по уравнению $v = k[I]^{1/2}$.

Температура 40°. 1—3—1% МК; 2 и 4—5% МК. Пунктирные кривые по уравнению $v = k[I]^{1/2}$.

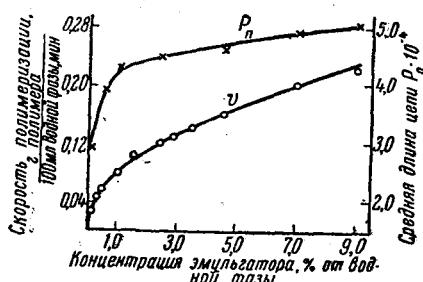


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации стирола в эмульсии и средней длины цепи (P_n) от концентрации эмульгатора МК.

Инициатор — персульфат калия (0,1% от водной фазы), 40°.

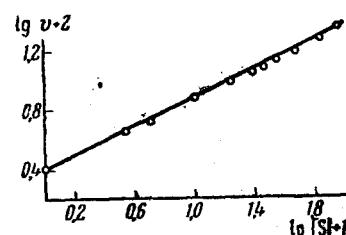


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации стирола в эмульсии (v) от концентрации эмульгатора $[S]$.

Инициатор — персульфат калия (0,1% от водной фазы), 40°.

Длина цепи полистирола (P_n) уменьшается с увеличением концентрации персульфата калия (рис. 2), причем абсолютные значения молекулярных весов полимеров, при содержании 5 % эмульгатора МК (кривая 4) выше, чем при 1 % МК (кривая 3). С увеличением концентрации эмульгатора МК (рис. 3) растет скорость полимеризации и увеличивается длина цепи полимеров. Такую же закономерность наблюдали Цветков и Юрженко [5]. С повышением температуры длина цепи падает (табл. 1).

Инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты (ДН). При содержании эмульгатора равном 1 % и малых концентрациях инициатора (от 0,05 до 0,7 %), так же как и в случае персульфата калия, соблюдается зависимость $v = k [I]^{1/2}$.

В области более высоких концентраций инициатора (1,5–5%) наблюдается лишь небольшой рост скорости полимеризации; практически скорость полимеризации не зависит от концентрации инициатора (рис. 5). При содержании эмульгатора, равном 5%, для начального участка кривой (рис. 5) также выполняется зависимость скорости от квадратного корня из концентрации инициатора. В этом случае с увеличением концентрации ДН до 3% скорость полимеризации растет, не обнаруживая предела. Так как при этом порядок реакции по инициатору непрерывно уменьшается, то можно предположить, что предельная скорость полимеризации достигается при более высоких его концентрациях.

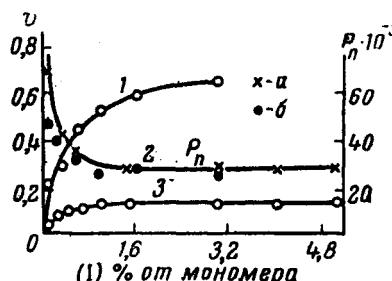


Рис. 5. Влияние концентрации [I] динитрила азоизомасляной кислоты на скорость полимеризации стирола в эмульсии (v) и среднюю длину цепи (P_n)

Температура 50°, 1—5%, 2; а—1%, б—5%; з—1% МК

Таблица 1

Полимеризация стирола в эмульсии в присутствии персульфата калия (0,2% от водной фазы)
(Содержание эмульгатора 1%)

Темпера- тура, °C	Начальная скорость по- лимеризации (v) в полимере 100 мл водной фазы, мин.	Характери- стическая вязкость [η]	Длина цепи [3,4]	
			$P_n \cdot 10^{-3}$	$P_n \cdot 10^{-3}$
30	0,040	12,4	58,0	50,0
40	0,108	10,0	42,8	37,1
40	0,115	10,2	44,1	38,1
50	0,228	7,4	28,1	24,5
60	0,454	5,4	18,2	15,7

Наблюдается своеобразное влияние концентрации эмульгатора при постоянной концентрации ДН. Как видно из рис. 6, до содержания эмульгатора, равного 5%, наблюдается линейная зависимость общей скорости реакции от его концентрации. В области концентраций эмульгатора от 6 до 12% скорость полимеризации постоянна.

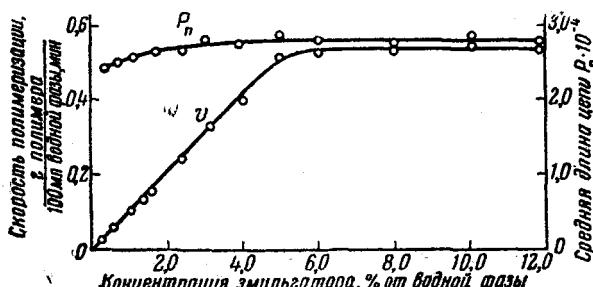


Рис. 6. Зависимость скорости полимеризации стирола в эмульсии и средней длины цепи (P_n) от концентрации эмульгатора.

Инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты (1% от мономера), 50°.

Энергия активации реакции полимеризации, инициированной динитрилом азоизомасляной кислоты, вычислена на основании данных табл. 2 и составляет 14,2 ккал/моль.

Средняя длина цепи полимеров уменьшается с увеличением концентрации до 1%, а затем остается постоянной (рис. 5); изменение длины цепи в зависимости от концентрации ДН одинаково при содержании эмульгатора 1% и 5%. С увеличением концентрации эмульгатора длина цепи полимера не изменяется (рис. 6). Небольшое увеличение длины цепи наблюдается лишь при содержании эмульгатора до 2%. С повышением температуры реакции средние молекулярные веса полимеров уменьшаются (табл. 2).

Таблица 2

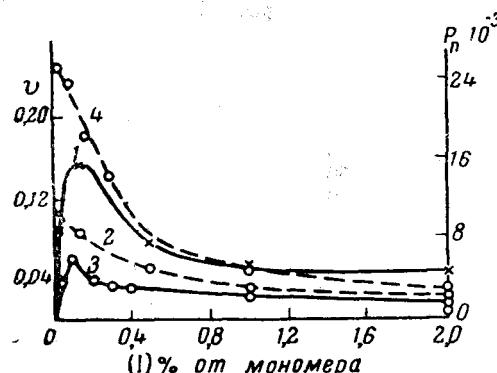
Полимеризация стирола в эмульсии в присутствии 1%
ДН
(Содержание эмульгатора 1%, pH 7,0)

Темпера- тура, °C	Начальная скорость поли- меризации (v) в водной фазе, мин. 100 мл	Характери- стическая вязкость [η]	Длина цепи [3,4]	
			$P_n \cdot 10^{-3}$	$P_n \cdot 10^{-3}$
40	0,063	9,0	36,9	32,3
50	0,115	7,7	29,8	26,1
60	0,243	6,4	23,0	20,4
70	0,434	5,3	17,6	15,5

Инициатор — гидроперекись *n*-трет. бутилизопропилбензола (ГПБК)¹. Зависимость скорости полимеризации от концентрации ГПБК при двух значениях pH (7,0 и 3,5) представлена на рис. 7. В обоих случаях эта зависимость проходит через максимум. Абсолютное значение скорости полимеризации при pH = 3,5 выше, чем при pH = 7,0.

Рис. 7. Влияние концентрации гидроперекиси *n*-трет. бутилизопропилбензола [I] на скорость полимеризации стирола в эмульсии (v) и среднюю длину цепи (P_n)

Эмульгатор МК (5% от водной фазы) 40°. 1 — pH 7; 3, 4 — pH 3,5. Пунктирные кривые — P_n



Наблюдается линейное соотношение между скоростью полимеризации и концентрацией эмульгатора до его содержания, равного 15%. Общая энергия активации полимеризации, инициированной ГПБК, найденная из величин начальных скоростей при различных температурах (табл. 3), равна 16,2 ккал/моль.

Скорость полимеризации и средняя длина цепи зависят от концентрации водородных ионов (рис. 8). В пределах значений pH 2,6—3,5 скорость полимеризации растет, достигает максимума при pH 3,5 и затем падает (минимальное значение скорости наблюдается при pH 7,0). В щелочной области наблюдается увеличение скорости с повышением pH.

¹ При участии Л. Сергеевского.

В случае применения окислительно-восстановительного инициирования (рис. 9) найдено, что скорость полимеризации резко возрастает (в 60 раз) по сравнению со скоростью реакции без восстановителя (железисто-цинеродистого калия) уже при прибавлении незначительных количеств последнего (0,02 моля соли/моль ГПБК). Увеличение концентрации восстановителя до эквимолекулярного соотношения не приводит к дальнейшему повышению скорости.

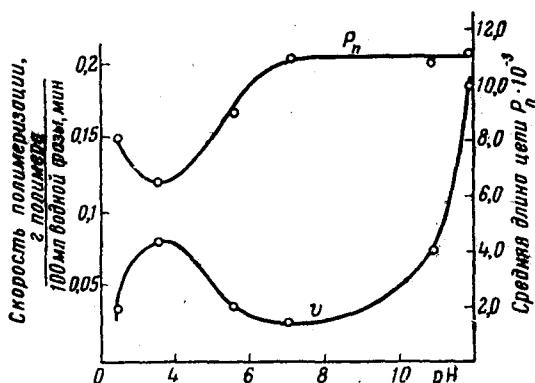


Рис. 8. Зависимость скорости полимеризации стирола в эмульсии и средней длины цепи (P_n) от концентрации водородных ионов

Эмульгатор — МК (5,0 % от водной фазы), инициатор — гидроперекись *n*-трет. бутилизоопропилбензола (0,4 % от мономера). Температура 40°

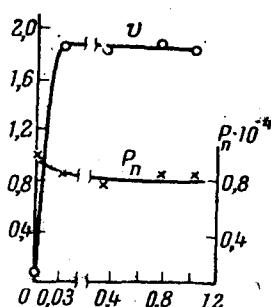
Таблица 3

Полимеризация стирола в эмульсии в присутствии
0,4% ГПБК
(Содержание эмульгатора 5%, pH 7,0)

Темпера- тура, °C	Начальная скорость поли- меризации (v) в полимере 100 мл водной фазы, мин.	Характери- стическая вязкость [η]	Длина цепи	
			$P_n \cdot 10^{-4}$	$P_n \cdot 10^{-8}$
30	0,018	4,2	12,8	11,5
40	0,037	3,6	10,5	9,4
50	0,075	—	—	—
50	0,076	3,2	8,8	7,8
60	0,197	2,8	7,3	6,6

Рис. 9. Влияние концентрации $K_4Fe(CN)_6$ (в молях от ГПБК) на скорость полимеризации стирола в эмульсии (v) и среднюю длину цепи (P_n)

Инициатор — гидроперекись *n*-трет. бутилизоопропилбензола (0,4 % от мономера), 40°. Эмульгатор — МК (5 % от водной фазы)



Длина цепи полимеров уменьшается с увеличением концентрации ГПБК (рис. 7). В пределах концентраций инициатора 0,05—0,6 % средний молекулярный вес резко падает с повышением концентрации инициатора; дальнейшее увеличение концентрации ГПБК до 2 % незначительно снижает молекулярный вес. Длина цепи полимеров возрастает до

содержания эмульгатора, равного 5 %, а затем остается постоянной до содержания эмульгатора, равного 15 % (рис. 10). С ростом температуры молекулярный вес полимеров падает (табл. 3) Изменение длины цепи полимеров при разных концентрациях водородных ионов показано на рис. 8.

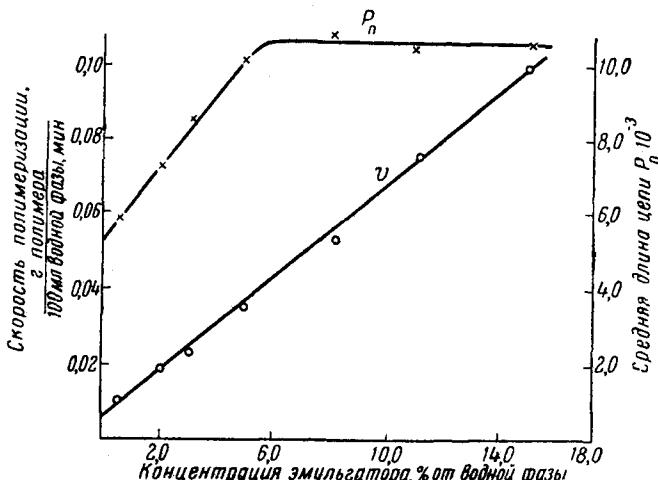


Рис. 10. Зависимость скорости полимеризации стирола в эмульсии и средней длины цепи (P_n) от концентрации эмульгатора МК при 40° и концентрации ГПБК — 0,4% от мономера; pH водной фазы 7,0

При применении окислительно-восстановительного инициирования молекулярный вес полимеров незначительно падает уже при содержании восстановителя, равного 0,02 моля, и затем остается неизменным.

Обсуждение результатов

В работах Шейнкер, Медведева [6] и Заболотской, Соболевой, Маклековой, Медведева [7] было показано, что эмульсионная (латексная) полимеризация нерастворимых в воде мономеров осуществляется в мицеллах и в некоторой зоне вблизи поверхности полимерных частиц, величина которой в ходе процесса сохраняется приблизительно постоянной. Величина поверхности мицелл и полимерных частиц и, соответственно, реакционного объема определяются концентрацией эмульгатора.

На стадии полимеризации, когда присутствуют мицеллы мыл, обладающие свойствами молекулярных роев, происходит обмен молекулами и свободными радикалами между мицеллами и поверхностными слоями полимерных частиц. Это позволяет рассматривать процессы, протекающие в этой стадии, как гомогенные с усреднением по концентрации эмульгатора. Так как полимеризация в «мицеллярной» и «послемицеллярной»¹ стадиях по скорости реакции и средней длине молекулярных цепей полимеров одинакова, то представление о гомогенности можно отнести ко всему процессу латексной полимеризации. Это позволяет рассматривать основные закономерности латексной полимеризации на основе обычных представлений о кинетике полимеризации в гомогенных системах. Необходимо только учесть, что в вязких средах, в которых осуществляются процессы латексной полимеризации, скорости диффузии низкомолекулярных молекул и радикалов и полимерных радикалов различны. В таких системах в заметной степени может иметь

¹ Т. е. после перехода всего эмульгатора из объема водной фазы в адсорбционные слои на поверхности полимерных частиц (обычно при превращении, равном 15—25%).

место обрыв цепей при взаимодействии полимерных радикалов с первичными радикалами, образующимися при распаде инициатора, причем доля такой реакции обрыва возрастает с повышением концентрации инициатора.

Вследствие этого изменение концентрации полимерных радикалов во времени в общем виде следует представить следующим образом:

$$\frac{d[P]}{dt} = w_i - k'_t [P][R] - k_t [P]^2 \quad (1)$$

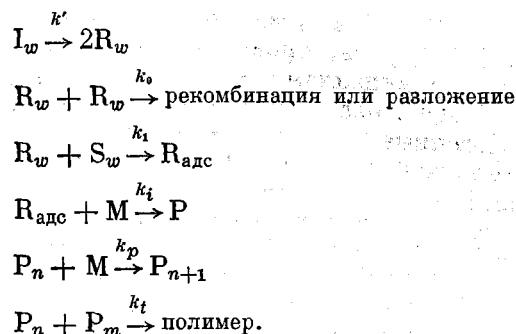
где $[P]$, $[R]$ — концентрации полимерных и первичных радикалов, w — скорость инициирования в эффективной зоне полимеризации.

При анализе зависимостей на основе уравнения (1) в стационарных условиях возможны два пути: 1) решение уравнения (1) и соответствующего уравнения для R-радикалов и их совместное рассмотрение; 2) рассмотрение отдельных (предельных) случаев, вытекающих из уравнения (1). Так как первый путь без упрощающих допущений не дает ясной качественной картины интересующих нас закономерностей, то наиболее наглядным является рассмотрение отдельных предельных случаев. Целесообразность этого диктуется также тем, что при значительном преобладании обрыва растущих полимерных цепей первичными радикалами над рекомбинационным, скорость во всех случаях становится независимой от концентрации инициатора. Поэтому рассмотрим эти зависимости при условии рекомбинационного обрыва цепей, учитывая в дальнейшем отклонения, вызываемые взаимодействием растущих цепей с первичными радикалами. При проведении эмульсионной полимеризации следующие случаи являются типичными.

I. Инициатор преимущественно растворим в водной фазе. Здесь следует различать два возможных случая: 1) Первичные радикалы образуются в водной фазе; часть из них рекомбинирует, часть захватывается адсорбционными слоями. 2) Инициатор, находящийся в водной фазе, адсорбируется на поверхности частиц. Возникновение первичных радикалов происходит в зоне адсорбционных слоев.

II. Инициатор преимущественно растворим в углеводородной фазе.

I. Водорастворимые инициаторы. Случай 1. Первичные радикалы образуются в водной фазе. Для анализа зависимостей может служить схема элементарных реакций полимеризации:



Обозначения: I — инициатор, R, P — первичные и полимерные радикалы, M — мономер, S — эмульгатор. Индекс w показывает, что молекула находится в водной фазе. Индекс адс или отсутствие индекса указывают, что молекула находится в зоне адсорбционных слоев. Квадратными скобками обозначены концентрации в водной фазе, круглыми — концентрации в адсорбционной зоне. Если гибель радикалов R_w в водной фазе преобладает над захватом адсорбционными слоями, т. е. $k_0[R] \gg 2k_i[S]$

(условие А), то согласно принятой схеме, отдельные стадии будут представлены следующими уравнениями:

$$k' [I] = k_0 [R]^2 \quad (2)$$

$$2k_1 [R] [S] = 2k_i (R) (M) [S] \quad (3)$$

$$2k_i (R) (M) = k_t (P)^2 \quad (4)$$

так как общая скорость $v_{\text{общ}} = k_p (P) (M) [S]$, то из (2), (3) и (4) получим:

$$v_{\text{общ}} = k [I]^{1/4} (M) [S] \quad (5)$$

где

$$k = k_p \left(\frac{2k_i}{k_t} \right)^{1/2} \left(\frac{k'}{k_0} \right)^{1/4},$$

т. е. скорость полимеризации пропорциональна концентрации инициатора в степени $1/4$ и концентрации эмульгатора в первой степени.

Если же преобладающая часть радикалов R_w , возникших в водной фазе, захватывается адсорбционными слоями, т. е. $2k_i [S] \gg k_0 [R]$ (условие В), то

$$k' [I] = 2k_1 [R] [S]. \quad (6)$$

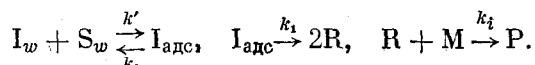
Остальные стадии идентичны (3) и (4)

$$v_{\text{общ}} = k [I]^{1/2} (M) [S]^{1/2}, \quad (7)$$

где $k = k_p (k' / k_t)^{1/2}$.

Общая скорость пропорциональна концентрации инициатора в степени $1/2$ и концентрации эмульгатора в степени $1/2$.

Случай 2. Инициатор, находящийся в водной фазе, адсорбируется в поверхностных слоях эмульгатора, где и происходит инициирование. Последнее в этом случае будет представлено следующей схемой:



Стационарные стадии в этом случае будут:

$$k' [I] = k_0 [I] + k_1 [I], \quad k_1 (I) = k_t (P)^2. \quad (8)$$

На основании уравнения (8) имеем:

$$v_{\text{общ}} = k [I]^{1/2} (M) [S], \quad (9)$$

где

$$k = k_p \left[\frac{k_1 k'}{k_t (k_0 + k_1)} \right]^{1/2}.$$

II. Инициаторы, растворимые в углеводородной фазе. Как это принято в большей части работ, роль мономерных капель сводится к поддержанию постоянного соотношения мономер : полимер в полимерных частицах. Вместе с мономером в полимерные частицы поступает и инициатор. Если скорость разложения инициатора мала, то его количество в полимерных частицах будет расти с глубиной полимеризации. Так как общий объем полимерных частиц будет расти также пропорционально количеству перешедшего в них мономера, то концентрация инициатора в полимерных частицах будет постоянной и равной βd (β — отношение инициатор : мономер, d — средняя плотность мономер + полимер).

Если принять, что инициирование и в этом случае протекает при участии адсорбционных слоев эмульгатора, то мы получим отношение, аналогичное случаю 2. Разница заключается только в том, что инициатор поступает в поверхностные слои не из водной фазы, как в случае 2, а

из объема полимерных частиц. Концентрации мономера и инициатора в зоне адсорбционных слоев в первом приближении будут равны или пропорциональны их концентрациям в объеме полимерных частиц.

Общая скорость эмульсионной полимеризации в этом случае будет:

$$v_{\text{общ}} = k(I)^{1/2} (M) [S] \quad (10)$$

(I) равно или пропорционально βd .

До сих пор мы принимали, что обрыв полимерных цепей происходит при их взаимодействии друг с другом. Приведенные выше соображения указывают и на другую возможность взаимодействия полимерных радикалов с первичными.

При условии $k'_t(R) \gg k_t(P)$, которое достигается при больших относительно эмульгатора концентрациях инициатора, скорость процесса становится независимой от концентрации инициатора

$$2k_i(R) (M) = k'_t(P) (R)$$

$$v_{\text{общ}} = k_p \frac{2k_i}{k'_t} (M)^2 [S] \quad (11)$$

Пропорциональная зависимость от концентрации эмульгатора в первой степени, естественно, сохраняется.

Случаю 1 (условие В) отвечает зависимость скорости полимеризации стирола в присутствии $K_2S_2O_8$ от концентрации эмульгатора в широком интервале его концентраций (от 0,1 до 9 г) 100 мл водной фазы. В этом случае радикалы образуются в водной фазе и, не рекомбинируясь, захватываются адсорбционными слоями эмульгатора, т. е. $v_{\text{общ}} \approx [S]^{1/2}$ [7].

Зависимость от концентрации $K_2S_2O_8$ является более сложной вследствие конкуренции двух процессов обрыва растущих цепей.

Из рис. 2, на котором представлена зависимость скорости полимеризации от концентрации $K_2S_2O_8$ (интервал от 0,05 до 3 г/100 мл водной фазы), видно, что для относительно малых [I] скорость пропорциональна $[I]^{1/2}$, как это следует из уравнения (7). При увеличении [I] до определенного предела, величина которого зависит от концентрации мыла, наблюдаемая скорость падает относительно вычисленной, вследствие гибели растущих цепей путем реакции с первичными радикалами. Наличие предельных скоростей по инициатору не является специфичным для данного случая 1₁ (условие В), но является общим свойством процессов эмульсионной полимеризации, осуществляемых как с водо-, так и с маслорастворимыми инициаторами.

Примером зависимостей, реализующихся в случае II (инициатор, растворимый в углеводородной фазе) может служить полимеризация стирола в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты. Зависимость скорости процесса от концентрации этого инициатора при двух концентрациях эмульгатора напоминает зависимость, найденную для персульфата калия с реализацией, при относительно больших [I], предельных значениях скорости. Разница состоит только в том, что в соответствии с уравнением (10) скорость пропорциональна концентрации эмульгатора в первой степени.

Из рис. 6 видно, что, начиная с 5 %-ного содержания эмульгатора, скорость полимеризации под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты становится не зависимой от концентрации эмульгатора. Подобные явления наблюдались Юрженко при полимеризации стирола и до сих пор не нашли себе удовлетворительного объяснения [5].

При употреблении гидроперекиси *n*-трет.бутилизопропилбензола (рис. 10) скорость реакции пропорциональна концентрации эмульгатора в первой степени до больших его значений (15 %).

Наблюдающаяся зависимость скорости полимеризации от концентрации гидроперекиси объясняется тем, что продукты ее распада (производные фенола) являются ингибиторами полимеризации. Повышение содержания этих продуктов в системе с увеличением концентрации гидроперекиси приводит к падению скорости реакции (после достижения максимального значения).

Одновременным влиянием нескольких факторов (изменением скорости, а может быть и механизма распада инициатора, образованием кислых и нейтральных мыл, изменением состояния адсорбционных слоев и величины поверхности частиц), по-видимому, объясняется сложная зависимость скорости полимеризации от рН среды (рис. 8).

Выводы

1. Исследовано влияние природы и концентрации инициаторов, концентрации эмульгатора и температуры на скорость полимеризации стирола в эмульсии и средние молекулярные веса полимеров.

2. Показано, что вид зависимости общей скорости процесса от концентрации эмульгатора определяется топохимией реакции образования первичных радикалов и эффективностью инициирования, зависящих, в свою очередь, от природы инициатора.

3. Скорость полимеризации при малых концентрациях инициатора пропорциональна квадратному корню из его концентрации, при больших концентрациях — сохраняется постоянной.

4. Полученные результаты оценены количественно на основе представлений о том, что латексная полимеризация рассматривается как гомогенный процесс с усреднением по концентрации эмульгатора и с учетом двух видов обрыва полимерных цепей. Выведенные на основе этих представлений соотношения хорошо согласуются с экспериментальными данными.

5. Общая энергия активации процесса полимеризации стирола в эмульсии, инициированного персульфатом калия, динитрилом азоизомасляной кислоты и гидроперекисью *n*-трет. бутилизопропилбензола соответственно равна 14,0, 14,2 и 16,2 ккал/моль. Молекулярные веса полимеров с повышением температуры реакции уменьшаются.

6. Средняя длина молекулярной цепи полимеров с увеличением концентрации инициатора уменьшается (более резко в области малых концентраций инициатора и мало изменяется при больших концентрациях).

7. С повышением концентрации эмульгатора средняя длина молекулярных цепей, в зависимости от природы инициатора, либо увеличивается во всем исследованном интервале концентраций эмульгатора, либо возрастает в области малых его концентраций и затем сохраняется постоянной.

Московский институт тонкой
химической технологии
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
28 X 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. М. Гриценко, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 30, 1238, 1956.
2. А. П. Шейкер, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 29, 250, 1955.
3. С. Overberger, R. Gram, T. Alfrey, J. Polymer Sci., 6, 543, 1951.
4. F. Mayo, R. Gregg, M. Matheson, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1691, 1951.
5. А. И. Юрченко, Н. С. Цветков, Коллоидн. ж. 15, 308, 1953.
6. А. П. Шейкер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 97, 111, 1954; Труды третьей конференции по колloidной химии, Изд. АН СССР, 1956, стр. 440.
7. Е. В. Заболотская, И. Г. Соболева, Н. В. Макледова, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 94, 81, 1954; Коллоидн. ж., 18, 420, 1956.

KINETICS OF THE EMULSION POLYMERIZATION OF STYRENE

G. D. Berezhnoi, P. M. Khomikovskii, S. S. Medvedev

S u m m a r y

The effect of the nature and concentration of initiators, the concentration of the emulsifier and the temperature on the rate of the emulsion polymerization of styrene and on the mean molecular weights of the polymers has been investigated. The dependence of the over-all rate of the reaction on the emulsifier concentration has been shown to be determined by the topochemistry of formation of the primary radicals (in the aqueous solution or on the surface of the polymer particles) and upon the efficiency of the initiation. The dependence of the polymerization rate upon the concentration of the initiator is determined by two types of termination of the molecular chains (interaction with one another and with the primary radicals). The over-all activation energy of the polymerization reaction lies within the limits of 14—16 kcal/mole.

The experimental results have been subjected to quantitative treatment, based on the concept that latex polymerization is a homogenous process with the emulsifier of mean concentration and with account made of the two types of polymer chain termination.