

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И БУТАДИЕНА СО СТИРОЛОМ
В ЭМУЛЬСИЯХ ПОД ВЛИЯНИЕМ
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ИНИЦИИРУЮЩИХ
СИСТЕМ**

**I. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА СКОРОСТЬ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

*В. Д. Ушаков, Л. П. Межирова, Л. А. Галата,
А. Г. Костюк, З. С. Хуснутдинова, С. С. Медведев,
А. Д. Абкин, П. М. Хомиковский*

Полимеризация в водных эмульсиях имеет большое практическое значение для получения высокомолекулярных соединений. Одним из преимуществ этого метода является отсутствие жесткой зависимости между скоростью полимеризации и молекулярным весом полимеров, что позволяет с большой эффективностью применять для инициирования процесса окислительно-восстановительные системы. Значительный кинетический эффект, получаемый при использовании этих систем в эмульсиях, обусловлен тем, что возникновение свободных радикалов в этих системах сопровождается образованием и сольватацией ионов, если процесс осуществляется в полярной среде (например в воде). Эти эффекты приводят к малым значениям энергии активации реакции образования свободных радикалов и их значительным концентрациям в системе. Указанные особенности окислительно-восстановительного инициирования и топохимия эмульсионной полимеризации [1] позволяют увеличить скорость процесса и проводить его при низких температурах.

По окислительно-восстановительному инициированию полимеризации в эмульсиях было выполнено большое количество работ [2, 3]. Особое внимание привлекли органические гидроперекиси, которые в сочетании с восстановителями образуют эффективные окислительно-восстановительные системы. Исследовались системы из гидроперекиси изопропилбензола, дизопропилбензола и *n*-трет. бутилизопропилбензола в сочетании с солями металлов переменной валентности.

Показано [4], что применение окислительно-восстановительных систем, состоящих из этих гидроперекисей и железистопирофосфатного комплекса, позволяет проводить полимеризацию бутадиена со стиролом в эмульсиях с высокими скоростями.

Цель настоящей работы заключалась в выборе наиболее активных окислительно-восстановительных инициирующих систем для совместной полимеризации бутадиена со стиролом в эмульсиях. В первую очередь выяснялось влияние природы перекисных соединений, как компонентов окислительно-восстановительных систем на скорость полимеризации.

В качестве восстановителей применяли железистопирофосфатный комплекс и железистосинеродистый калий.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Бутадиен и стирол, не содержащие стабилизаторов, применяли в виде технических продуктов.

В качестве эмульгаторов использовали: некаль (дибутилнафталинсульфокислый натрий), содержащий 20% Na_2SO_4 и NaCl , и мерзолят (смесь натриевых солей сульфокислот жирного ряда среднего состава $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{SO}_3\text{Na}$), содержащий до 5% NaCl .

В качестве окислителей применяли различные перекисные соединения (см. таблицу).

Соль Мора, сульфат закисного железа, пирофосфат натрия, применяемые для приготовления железистопирофосфатного комплекса и железистосинеродистый калий использовали в виде химически чистых продуктов.

Железистопирофосфатный комплекс получали смешением в токе азота растворов пирофосфата и сульфата закисного железа. Для этого применяли следующий метод: в круглодонную колбу вводили 2 г пирофосфата натрия и 40 мл воды. После растворения пирофосфата раствор нагревали до кипения и затем медленно охлаждали в токе очищенного азота до 45°. 0,88 г сульфата закисного железа растворяли отдельно в 20 мл горячей воды (60–70°) и полученный раствор вводили в раствор пирофосфата натрия также в токе азота. В результате этого получали суспензию, которая постепенно расслаивалась на прозрачный раствор и осадок, содержащие железо в виде комплекса [5]. В случае применения соли Мора для приготовления комплекса последнюю брали в количестве, эквимолекулярном сульфату железа. Количество воды и температурные условия сохранялись такими же, как описано выше. Получение комплекса в этом случае проводили в атмосфере бутадиена.

Метод исследования. Скорость полимеризации исследовали дилатометрически и по выходу полимера за определенное время (в ампулах).

Для отбора проб в ходе процесса и для дополнительного ввода компонентов окислительно-восстановительной системы опыты проводили в бутылках с самозатягивающимися прокладками.

Полимеризацию проводили в отсутствие воздуха при 5° и непрерывном встряхивании ампул или дилатометров.

При полимеризации в бутылках последние предварительно промывали газообразным бутадиеном, а затем заполняли рассчитанным количеством раствора эмульгатора, стиролом, с растворенным в нем перекисным соединением, и избытком бутадиена. После испарения избытка бутадиена и удаления остатков воздуха из незаполненной части бутылок их герметизировали, встряхивали и охлаждали в термостате. При достижении заданной температуры в них вводили суспензию железистопирофосфатного комплекса с помощью медицинских шприцев. Отбор проб латекса в процессе полимеризации производили также с помощью шприцев. Выход полимера определяли весовым путем. Во время процесса полимеризации бутылки непрерывно встряхивали.

При полимеризации в ампулах и дилатометрах перекисные соединения применяли в виде 10%-ных растворов в стироле.

Суспензию железистопирофосфатного комплекса перед дозировкой взбалтывали.

Результаты опытов

Полимеризация стирола. Опыты проводили в следующих условиях. Соотношение мономер : раствор эмульгатора = 1 : 3. В качестве эмульгатора применяли мерзолят в концентрации 3 вес. % к воде. В качестве восстановителя применяли железистосинеродистый калий. Температура полимеризации была равна 0°. В опытах по исследованию температурной зависимости температура варьировалась от 0 до 30°.

Было испытано семь перекисных соединений. Опыты проводили при одинаковых концентрациях перекисных соединений по активному кислороду, взятых в количествах, эквивалентных 0,02 и 0,1 вес. % гидроперекиси изопропилбензола (к мономерам). Железистосинеродистый калий применяли в концентрациях, эквимолярных гидроперекиси.

На рис. 1 представлена зависимость выхода полимера от времени для различных перекисей и гидроперекисей. С наибольшей скоростью полимеризация протекает в присутствии гидроперекиси *n*-трет. бутилизопропилбензола (кривая 7). В случае перекиси этилизопропилбензола (кривая 6), гидроперекиси изопропилбензола (кривая 5) и гидроперекиси этилбензола (кривая 4) скорость процесса значительно меньше. С еще меньшей скоростью протекает полимеризация в присутствии гидроперекиси дibenзила. Полимеризация протекает с весьма малой скоростью, если в качестве окислителя применять перекись бензоила. В присутствии перекиси водорода значительная скорость полимеризации наблюдается в начале, и затем она

быстро убывает (кривая 2). Наблюдающийся ход полимеризации в присутствии перекиси водорода обусловлен тем, что перекись водорода и восстановитель целиком растворены в воде и вследствие большой скорости взаимодействия расходуются неэффективно.

Были проведены опыты по выяснению влияния общей концентрации инициирующей системы на скорость полимеризации. Опыты проводили при эквимолярном соотношении между гидроперекисью и железистосинеродистым калием.

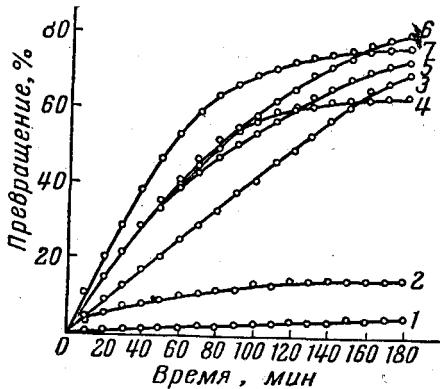


Рис. 1

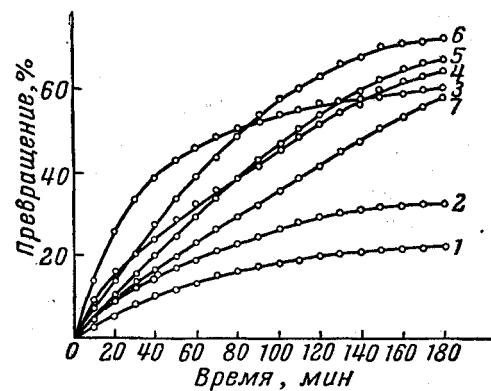


Рис. 2

Рис. 1. Полимеризация стирола в эмульсии при 0° под влиянием окислительно-восстановительных систем, перекисное соединение — железистосинеродистый калий (в эквимолярных количествах). Концентрации перекисных соединений эквивалентны 0,1 вес. % гидроперекиси изопропилбензола (к мономеру):

1 — перекись бензоила; 2 — перекись водорода; 3 — гидроперекись дibenзила; 4 — гидроперекись этилбензола; 5 — гидроперекись изопропилбензола; 6 — перекись этилизопропилбензола; 7 — гидроперекись *n*-трет.бутилизопропилбензола

Рис. 2. Зависимость выхода полимера от времени при полимеризации стирола в эмульсии при 0° и различных концентрациях гидроперекиси изопропилбензола (количество железистосинеродистого калия эквимолярно гидроперекиси)

Концентрация гидроперекиси в % к мономеру: 1 — 1,0; 2 — 0,75; 3 — 0,5; 4 — 0,2; 5 — 0,1; 6 — 0,05; 7 — 0,02

Из рис. 2 видно, что при увеличении концентрации гидроперекиси изопропилбензола скорость полимеризации возрастает с увеличением концентрации гидроперекиси до 0,5 вес. %. Однако уже при содержании гидроперекиси 0,2 и 0,5 вес. % возрастает только начальная скорость процесса, но общий выход полимера ниже, чем при 0,1 вес. %. При концентрации гидроперекиси 0,75 и 1 вес. % начальные скорости и общий выход полимера значительно ниже. В случае полимеризации в присутствии гидроперекиси *n*-трет.бутилизопропилбензола в области ее концентраций от 0,02 до 0,2 вес. % начальные скорости полимеризации возрастают. Но и в этом случае при концентрации гидроперекиси 0,2 вес. % наблюдается уменьшение общей скорости процесса. Найденная зависимость скорости реакции от концентрации гидроперекисей связана, очевидно, с ингибирующим действием продуктов распада гидроперекисей.

Температурную зависимость скорости полимеризации изучали для гидроперекисей изопропилбензола и *n*-трет.бутилизопропилбензола при их концентрации 0,1 вес. % и эквимолярном количестве железистосинеродистого калия. С повышением температуры увеличиваются начальные скорости процесса и общий выход полимера (рис. 3, а и б). Из начальных скоростей полимеризации по уравнению Аррениуса определены суммарные энергии активации. В случае полимеризации в присутствии гидроперекиси изопропилбензола $E = 8,6 \text{ ккал/моль}$, гидроперекиси *n*-трет.бутилизопропилбензола $E = 5,7 \text{ ккал/моль}$. Уменьшение энергии активации на 3 kкал/моль при температурах около 0° соответствует увеличению ско-

ности реакции в 200 раз. Так как скорости полимеризации с исследованными гидроперекисями при 0° отличаются в 2 раза, то уменьшение энергии активации в случае гидроперекиси *n*-трет. бутилизопропилбензола сопровождается увеличением предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса на величину порядка 10².

Сополимеризация бутадиена со стиролом. Опыты проводили в следующих условиях: соотношение углеводородная фаза: водная фаза = 1 : 4 (по весу); в качестве эмульгатора применяли некаль

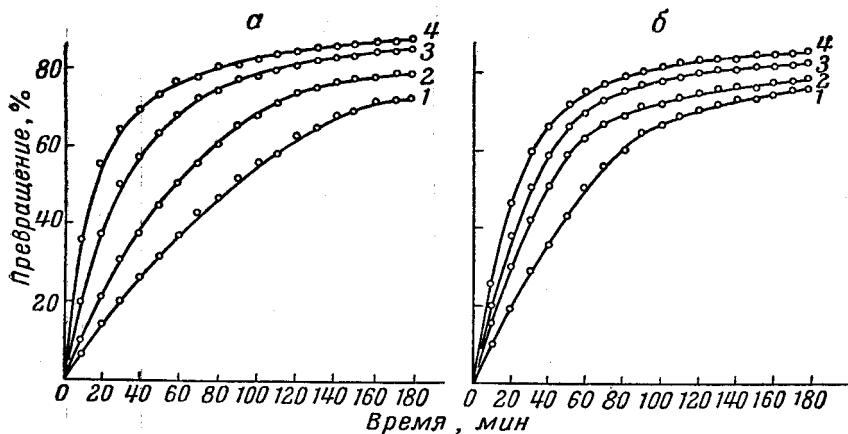


Рис. 3. Зависимость выхода полимера от времени при различных температурах под влиянием окислиительно-восстановительной системы: а — гидроперекись изопропилбензола — железистосинеродистый калий (в эквимолярных количествах); б — гидроперекись *n*-трет. бутилизопропилбензола — железистосинеродистый калий (в эквимолярных количествах)

Концентрация гидроперекиси в обоих случаях 0,1 вес. % к мономеру. Температура полимеризации: 1 — 0°, 2 — 10°, 3 — 20°, 4 — 30°

в концентрациях 2, 8 и 1,4 вес. % к воде. Углеводородная фаза состояла из бутадиена и стирола в соотношении 70 : 30 по весу. В качестве восстановителя применяли железистопирофосфатный комплекс в количестве 0,44 вес. % (в расчете на сульфат закисного железа) к мономерам. Температура полимеризации 5°.

Было испытано 18 перекисных соединений. В большинстве опытов перекисные соединения вводили в количествах, эквимолярных 0,34 вес. % гидроперекиси изопропилбензола к мономерам. Предварительные опыты показали, что при таком количестве этой гидроперекиси в сочетании с железистопирофосфатным комплексом скорость процесса имела максимальное значение. В ряде опытов перекисные соединения применяли в количестве 0,2 вес. % к мономерам. Полученные результаты приведены в таблице.

Из таблицы видно, что наибольший выход полимера наблюдается в системах, содержащих арилалкильные гидроперекиси, особенно гидроперекись *n*-трет. бутилизопропилбензола и гидроперекись 1,1-дифенилэтана. Исследовано влияние концентрации этих гидроперекисей на скорость полимеризации. Опыты проводили при концентрации эмульгатора 2,8 вес. % к воде.

Результаты, приведенные на рис. 4, показывают, что в случае применения гидроперекиси *n*-трет. бутилизопропилбензола максимальная конверсия мономеров за 2 часа достигается при ее концентрации, равной 0,2 вес. % к мономерам, а в случае гидроперекиси 1,1-дифенилэтана — при 0,3 вес. %, и составляет 70—75 %. При изменении концентрации гидроперекиси *n*-трет. бутилизопропилбензола от 0,1 до 0,2 вес. % и гидроперекиси 1,1-дифенилэтана от 0,2 до 0,3 вес. % выход полимера изменяется незначительно, примерно на 3—5 % за 2 часа. Аналогичные опыты, проведенные с гидроперекисью изопропилбензола, показали, что максимальная конвер-

**Изменение выхода сополимера бутадиена со стиролом в зависимости от природы перекисного соединения
(опыты в ампулах)**

Перекисное соединение	Количество перекисного соединения (в расчете на 100 %-ное) на 100 г мономеров, г	Количество активного кислорода в пересчете на 100 г мономеров, г	Время полимеризации, часы	Превращение мономеров (%) при концентрации эмульгатора	
				2,8 %	1,4 %
Перекись водорода	0,076	0,0357	4	0	0
Перекись бензоила	0,540	0,0357	4	15,3	—
Перекись фенилизопропилэтана	0,397	0,0357	4	0	0
трет. Бутилгидроперекись	0,200	0,0357	4	0	0
Метил-4-пентенил-1-гидроперекись-4	0,200	0,0274	2	0	0
Диметил-4,6-гептенил-1-гидроперекись-6	0,200	0,0202	2	0	0
Гидроперекись тетралина	0,367	0,0357	4	24,2	—
Гидроперекись этилбензола	0,309	0,0357	4	следы	—
Гидроперекись втор. бутилбензола	0,371	0,0357	4	43,5	—
Гидроперекись дибензила	0,479	0,0357	4	48,0	—
Гидроперекись изопропилбензола	0,340	0,0357	4	52,0	46,5
Гидроперекись <i>n</i> -трет. бутилизопропилбензола	0,465	0,0357	2	64,5	—
То же	0,200	0,0154	2	74,0	53,0
Гидроперекись <i>n</i> -хлоризопропилбензола	0,200	0,0172	2	—	46,8
Гидроперекись 1,1-дифенилэтана ¹	0,200	0,0149	2	73,0	52,0
Гидроперекись 1-(<i>n</i> -толил)-1-фенилэтана ¹	0,200	0,0141	2	—	47,3
Гидроперекись 1-(<i>n</i> -трет. бутил)-1-фенилэтана ¹	0,200	0,0112	2	—	45,4
Гидроперекись диизопропилбензола ²	0,200	0,0166	2	—	38—53
Гидроперекись триизопропилбензола ²	0,200	0,0132	2	—	28—36

¹ Эти гидроперекиси были предоставлены нам Т. И. Юрченко (Львовский индустриальный институт), которому авторы выражают благодарность.

² Исследовали гидроперекиси, полученные окислением различных изомеров ди- и триизопропилбензола.

сия мономеров в этом случае достигается при концентрации гидроперекиси 0,34 вес. % и составляет за 2 часа примерно 30%.

Была также исследована зависимость выхода полимера от времени при инициировании процесса системой, состоящей из гидроперекиси *n*-трет. бутилизопропилбензола в сочетании с железистопирофосфатным комплексом при концентрации эмульгатора 1,4 и 2,8 вес. % к воде (рис. 5). Полимеризация протекает вначале с постоянной скоростью (до 30 %-ного превращения), затем скорость процесса уменьшается. В опытах при концентрации эмульгатора 1,4 вес. % начальная скорость процесса значительно меньше и уменьшение скорости процесса после 30 %-ного



Рис. 4. Влияние концентрации гидроперекиси 1,1-дифенилэтана (1) и *n*-трет. бутилизопропилбензола (2) на выход полимера при эмульсионной сополимеризации бутадиена со стиролом

Время полимеризации 2 часа, температура 5°, эмульгатор некаль (2,5 вес. % в воде)

превращения более резко выражено, чем в опытах при концентрации эмульгатора 2,8 вес. %. При добавлении инициирующей системы¹ через

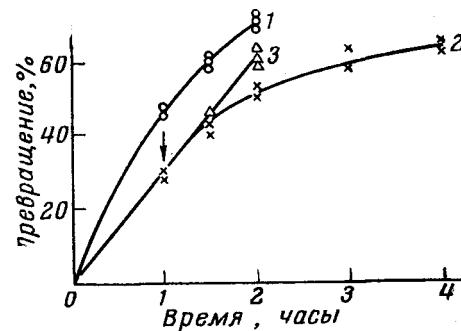
¹ В этих опытах в начале полимеризации вводили 0,1 вес. % гидроперекиси и 0,26 вес. % комплекса (в расчете на сульфат закисного железа) к мономерам. Через час после начала процесса добавляли 0,1 вес. % гидроперекиси и 0,18 вес. % комплекса.

час после начала процесса полимеризация протекала с постоянной скоростью до 60% превращения. Этот результат показывает, что уменьшение скорости полимеризации во времени обусловлено расходом инициирующей системы.

На основании полученных данных можно предположить, что эффективность окислительно-восстановительных систем как инициаторов полиме-

Рис. 5. Зависимость выхода полимера от времени при эмульсионной сополимеризации бутадиена со стиролом при 5° под влиянием гидроперекиси *n*-трет.бутилизопропилбензола (0,2 вес. % мономерам) в сочетании с железистопирофосфатным комплексом.

Эмульгатор некаль 2,8 вес. % (1) и 1,4 вес. % (2) к воде. 3 — концентрация некалы 1,4 вес. %, инициирующая система введена в два приема: в начале процесса 0,1 вес. % гидроперекиси и 0,26 вес. % комплекса и через 1 час (показано стрелкой) добавлено 0,1 вес. % гидроперекиси и 0,18 вес. % комплекса



ризации в эмульсиях зависит не только от реакционноспособности радикалов, участвующих в инициировании, но и от растворимости перекисного соединения в водной фазе и в мономерах. В зависимости от растворимости перекисного соединения окислительно-восстановительное взаимодействие последнего с ионами закисного железа будет происходить в большей или меньшей степени в воде или на поверхности раздела фаз в адсорбционных слоях эмульгатора.

Естественно, что вероятность гибели инициирующих радикалов, образующихся в адсорбционных слоях эмульгатора и мицеллах вследствие высокой концентрации мономеров, будет меньше, чем в водном растворе. Таким образом, чем меньше растворимость перекисных соединений в воде, тем меньше непроизводительный расход компонентов окислительно-восстановительной системы и больше эффективность инициирования. Указанными причинами можно объяснить результаты, приведенные на рис. 1 и в таблице.

При замене гидроперекиси изопропилбензола в окислительно-восстановительной системе с железистопирофосфатным комплексом гидроперекисью *n*-трет.бутилизопропилбензола скорость полимеризации значительно возрастает. Это связано с меньшей энергией активации процесса в присутствии гидроперекиси *n*-трет.бутилизопропилбензола, а также может быть обусловлено различной растворимостью этих соединений в воде.

Так, при определении распределения¹ этих гидроперекисей между углеводородной и водной фазами (при соотношении фаз по весу 1 : 4, концентрации эмульгатора (некалы) 2,8 вес. % к воде и концентрации гидроперекиси в углеводородах 0,2 вес. %) показано, что после эмульгирования и последующего центрифугования эмульсии в водной фазе находилось 4,5 вес. % гидроперекиси изопропилбензола от взятого количества, а в случае гидроперекиси *n*-трет.бутилизопропилбензола последняя практически полностью находилась в углеводородной фазе.

Очевидно, что окислительно-восстановительное взаимодействие между гидроперекисью *n*-трет.бутилизопропилбензола и ионами закисного железа с образованием свободных радикалов происходит в основном на поверхности раздела фаз. В случае гидроперекиси изопропилбензола это взаимодействие имеет место как на поверхности раздела фаз, так и в водной фазе, что может вызвать уменьшение эффективности инициирования.

Как было показано (рис. 2 и 4), в присутствии гидроперекисей бутилизопропилбензола и *n*-трет.бутилизопропилбензола скорость полимериза-

¹ Эти определения были проведены А. Г. Подъяпольской.

ции проходит через максимум при определенных концентрациях гидроперекисей. Дальнейшее повышение концентрации окислителей вызывает заметное уменьшение скорости процесса. Это явление обусловлено ингибированием полимеризации продуктами распада этих гидроперекисей [6, 7].

Выводы

Исследована эмульсионная полимеризация стирола и бутадиена со стиролом, инициированная окислительно-восстановительными системами. Определялась зависимость скорости полимеризации от природы окислителя. Применялись окислительно-восстановительные системы, состоящие из органических перекисных соединений, а также перекиси водорода и железистопирофосфатного комплекса или железистосинеродистого калия.

В сочетании с тем и другим восстановителем наиболее эффективными являются арилалкильные гидроперекиси (гидроперекиси *n*-трет. бутил-изопропилбензола и 1,1-дифенилэтана).

Предположено, что эффективность окислительно-восстановительных систем как инициаторов полимеризации в эмульсиях зависит не только от реакционноспособности инициирующих радикалов, но и от растворимости перекисного соединения в воде, определяющей топохимию образования первичных радикалов (водный раствор, мицеллы эмульгатора, адсорбционные слои на полимерно-монаомерных частицах).

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
28 XII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. П. М. Хомиковский, Успехи химии, 27, 1025, 1958; 28, 547, 1959.
2. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тилякова, Хим. наука и пром-сть, 2, 3 1957.
3. F. A. Bovey, I. M. Kolthoff, Emulsion Polymerization, New York, 1955.
4. Г. С. Уитби, Синтетический каучук, гл. 7, 8, изд. ин. лит., М., 1958.
5. C. F. Grulich, Industr. and Engng. Chem., 41, 986, 1949.
6. Т. М. Гриценко, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 30, 1238, 1513, 1956.
7. М. ВандерХофф, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция II, стр. 142.

REDOX-INITIATED EMULSION POLYMERIZATION OF STYRENE AND OF STYRENE AND BUTADIENE. I. EFFECT OF THE PEROXIDE SPECIES ON THE POLYMERIZATION RATE

*V. D. Ushakov, L. P. Mezhirova, L. A. Galata, A. G. Kostyuk,
Z. S. Khusnutdinova, S. S. Medvedev, A. D. Abkin, P. M. Khomikovskii*

Summary

The emulsion polymerization of butadiene and styrene, initiated by redox systems has been investigated. The dependence of the polymerization rate upon the nature of the oxidants has been determined. The oxidants were organic peroxides, hydrogen peroxide, a ferrous-pyrophosphate complex and potassium ferrocyanide. In combination with each of the reducing agents the most effective were found to be alkaryl (*p*-tert.-butylisopropylbenzene and 1,1-diphenylethane) hydroperoxides. It has been proposed that the efficiency of redox systems as initiators of emulsion polymerization depends not only upon the activity of the radical initiators but also upon the solubility of the hydroperoxide in water, determining the topochemistry of formation of the primary radicals (aqueous solution, micelles of the emulsifier, adsorption layers on the polymero-monomeric particles).