

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

и. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ВОССТАНОВИТЕЛЯ НА СКОРОСТЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

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

В предыдущей работе исследована зависимость скорости полимеризации стирола и бутадиена со стиролом в эмульсиях от природы перекисных соединений окислительно-восстановительных систем [1]. В настоящем сообщении рассматриваются результаты по влиянию природы восстановительного компонента инициирующих систем и добавок второго восстановителя на скорость полимеризации.

Были применены окислительно-восстановительные системы, состоящие из гидроперекиси изопропилбензола или *n*-трет. бутилизопропилбензола в сочетании с железистопирофосфатным комплексом, железистосинеродистым калием, комплексами сульфата закисного железа с о-фенантролином и α,α -дипиридилом и оксалат железа. Из восстановителей, не содержащих металла переменной валентности, были использованы бисульфит натрия и бисульфитное соединение ацетона.

В литературе описаны окислительно-восстановительные системы для иницирования полимеризации, в которых применяются два восстановителя: соли металлов переменной валентности (в малой концентрации) и органический восстановитель [2, 3]. В таких системах осуществляется окислительно-восстановительный цикл: перекись окисляет Fe^{2+} в Fe^{3+} , а второй восстановитель восстанавливает Fe^{3+} в Fe^{2+} . В нашей работе в качестве дополнительных восстановителей использованы:monoэтаноламин, диоксиацетон, бисульфит натрия и бисульфитное соединение ацетона. Влияние дополнительного восстановителя исследовали в системах с двумя гидроперекисями, отличающимися различной активностью при инициировании полимеризационного процесса, и с двумя комплексными соединениями двухвалентного железа.

Методика работы и условия проведения полимеризации описаны в первом сообщении [1]. Опыты проводили при соотношении фаз — углеводородная: водная = 1 : 4 (по весу). В качестве эмульгатора применяли не-каль или мерзолят в концентрации 2,8 вес. % к воде. Углеводородная фаза состояла из стирола и бутадиена в соотношении 70 : 30 (по весу).

Во всех опытах концентрация гидроперекиси изопропилбензола составляла 0,34 вес. % к мономерам и *n*-трет. бутилизопропилбензола — 0,2 вес. %. При таких концентрациях гидроперекисей достигалась максимальная скорость полимеризации. В опытах с дополнительными восстановителями суспензию железистопирофосфатного комплекса вводили в количестве 0,44 вес. % к мономерам (в расчете на $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Окислительно-восстановительные системы с железистопирофосфатным комплексом. Железистопирофосфатный комплекс, впервые описанный

Паскалем [4], является эффективным восстановительным агентом, а также катализатором окислительных процессов, протекающих под действием кислорода воздуха. Этот комплекс получается при взаимодействии солей двухвалентного железа с пирофосфатом натрия в растворе и может рассматриваться как соединение, образующееся в результате растворения

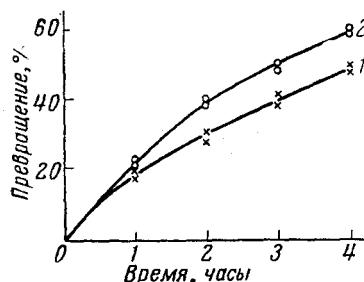


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость выхода полимера от времени при 5°

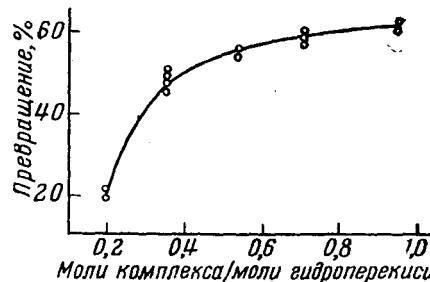


Рис. 2

Молярное соотношение между железистопирофосфатным комплексом и гидроперекисью изопропилбензола 0,35 : 1 (1) и 0,7 : 1 (2). Эмульгатор — мерзоят (2,8 вес.% к воде)

Рис. 2. Влияние концентрации железистопирофосфатного комплекса на выход полимера за 4 часа под влиянием окислительно-восстановительной системы с гидроперекисью изопропилбензола.

Эмульгатор — мерзоят (2,8 вес.% к воде)

пирофосфата железа в растворе пирофосфата натрия. Получающийся бесцветный прозрачный раствор не дает качественных реакций на железо, следовательно, в этом соединении железо находится в составе комплексного иона [5].

Как показали наши опыты, при исходных соотношениях 1 моль сульфата закисного железа на 1 моль пирофосфата натрия (концентрация солей в растворе $1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л) основная часть железа и пирофосфата натрия находится в осадке, а в растворе остается ~10% от исходного количества сульфата закисного железа и 32% от пирофосфата натрия. Соотношение между железом и пирофосфатом в растворе ~1 : 4, а в осадке ~1 : 0,7. Раствор, кроме двухвалентного железа, содержит 30% трехвалентного; в осадке содержится только двухвалентное железо.

Суммарная формула вещества, находящегося в осадке, $\text{Fe}_3\text{Na}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (смесь эквимолекулярных количеств $\text{Fe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ и $\text{FeNa}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$). Состав вещества, находящегося в растворе, может быть выражен формулами $2\text{FeNa}_{14}(\text{P}_2\text{O}_7)_4 + \text{FeNa}_{13}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ или как $\text{Na}(\text{FeP}_2\text{O}_7) + 2\text{Na}_2(\text{FeP}_2\text{O}_7) + 9\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

При сополимеризации бутадиена со стиролом под влиянием окислительно-восстановительной системы: гидроперекись изопропилбензола — железистопирофосфатный комплекс, оптимальная скорость полимеризации наблюдается в присутствии комплекса, полученного в токе очищенного азота при молярном соотношении между $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ равном 0,75 : 1. Существенное влияние на активность комплекса оказывают температурные условия, концентрации растворов солей, время и температура выдержки супензии после смешения растворов [6]. Условия получения комплекса в наших опытах описаны в работе [1].

Исследовано влияние соотношения между гидроперекисями и железистопирофосфатным комплексом на скорость полимеризации. Из рис. 1 видно, что при увеличении концентрации восстановителя от 0,35 до 0,70 моля на моль гидроперекиси изопропилбензола скорость процесса заметно возрастает. Выход полимера за 4 часа резко увеличивается с повышением содержания комплекса от 0,2 до 0,35 моля на моль гидроперекиси

и составляет около 48 %. Дальнейшее повышение содержания восстановителя до эквимолекулярного к гидроперекиси приводит к увеличению выхода до 65 % (рис. 2).

При 5° дополнительные восстановители (диоксиацетон, моноэтаноламин и бисульфитное соединение ацетона), примененные в количестве 1 моль на

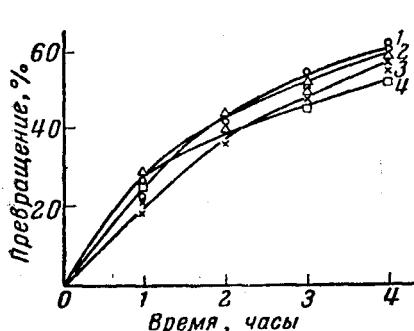


Рис. 3

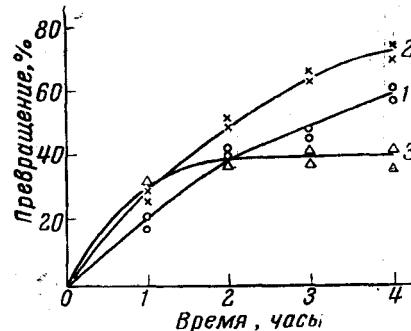


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость выхода полимера от времени при 5° при инициировании полимеризации окислительно-восстановительной системой с дополнительными восстановителями: диоксиацетоном (1), бисульфитным соединением ацетона (2), моноэтаноламином (3) и без дополнительного восстановителя (4)

Молярное соотношение между железистопирофосфатным комплексом, дополнительным восстановителем и гидроперекисью изопропилбензола 0,70 : 1 : 1. Эмульгатор — мерзляк (2,8 вес. % к воде)

Рис. 4. Зависимость выхода полимера от времени при различных температурах: 1 — 5°, 2 — 10°; 3 — 20°

Инициирующая система гидроперекись изопропилбензола — железистопирофосфатный комплекс в молярном соотношении 1 : 0,70. Эмульгатор — мерзляк (2,8 вес. % к воде)

1 моль гидроперекиси, мало влияют на скорость полимеризации (рис. 3). Так, за 4 часа без второго восстановителя выход полимера составлял 60—58 %, в присутствии диоксиацетона 62—60 %, бисульфитного соединения ацетона — 60—58 % и моноэтаноламина — 53—52 %. Заметное влияние дополнительного восстановителя наблюдалось лишь в начальной стадии полимеризации.

Однако дополнительный восстановитель существенно влиял на скорость полимеризации при более высоких температурах. Опыты, проведенные при 5, 10 и 20°, показали, что в присутствии гидроперекиси изопропилбензола и железистопирофосфатного комплекса начальная скорость процесса при 20° выше, чем при 5 и 10°, но, очевидно, вследствие быстрого исчерпания инициирующей системы процесс при 20° практически останавливается при конверсии мономеров около 40 % (рис. 4). Если же в систему ввести дополнительный восстановитель (диоксиацетон), то скорость полимеризации при 20° значительно возрастает (рис. 5). При 10° начальная скорость полимеризации в присутствии диоксиацетона несколько выше, чем без второго восстановителя, но выход полимера за 4 часа не изменяется. При 20° полимеризационный процесс в присутствии диоксиацетона протекает с большой скоростью до конверсии мономеров в 75 % за 3 часа, а без диоксиацетона прекращается при конверсии мономеров в 40 %.

Были также проведены опыты в присутствии гидроперекиси *n*-трет.бутилизопропилбензола и железистопирофосфатного комплекса (без добавок второго восстановителя). Из рис. 6 видно, что в этом случае максимальный выход полимера достигается при концентрации комплекса 1,5 моля на моль гидроперекиси.

В опытах, в которых содержание железистопирофосфатного комплекса уменьшено вдвое и добавлен бисульфит натрия, показано, что выход по-

лимера в присутствии бисульфита натрия и без него одинаков и несколько ниже, чем при содержании железистопирофосфатного комплекса равном 1,5 моля.

Ниже приводятся данные выхода сополимера бутадиена со стиролом при эмульсионной полимеризации, инициированной окислительно-восстановительной системой гидроперекись *n*-трет.бутилизопропилбензола — железистопирофосфатный комп-

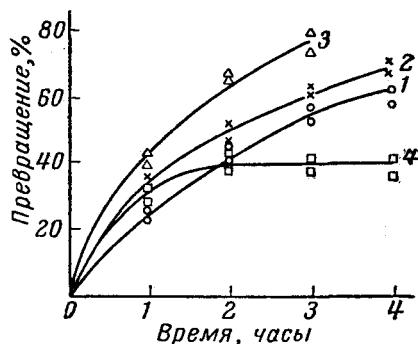


Рис. 5

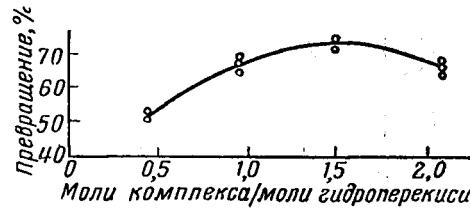


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость выхода полимера от времени при 5° при инициировании полимеризации окислительно-восстановительной системой гидроперекись изопропилбензола — железистопирофосфатный комплекс — диоксиацетон (1 : 0,7 : 1 моля соответственно) при температурах: 5° (1); 10° (2) и 20° (3); 4 — без диоксиацетона при 20°. Эмульгатор — мерзолят (2,8 вес. % к воде)

Рис. 6. Влияние концентрации железистопирофосфатного комплекса на выход полимера за 2 часа под влиянием окислительно-восстановительной системы с гидроперекисью *n*-трет.бутилизопропилбензола (0,2% к мономерам) при 5°. Эмульгатор — некаль (2,8 вес. % к воде)

лекс в присутствии бисульфита натрия, температура 5°, время 2 часа.

Опыт, №	1	2	3
Содержание железистопирофосфатного комплекса (в молях на моль гидроперекиси)	1,5	0,75	0,75
Содержание бисульфита натрия (в молях на моль гидроперекиси)	—	2	—
Выход полимера, %	70,2	62,0	60,2
	69,4	60,0	61,2

Оксилительно-восстановительные системы с железистосинеродистым калием. Железистосинеродистый калий применяли в качестве восстановителя в сочетании с гидроперекисью изопропилбензола. Изучали влияние изменения содержания восстановителя в системе на выход полимера за 4 часа. Из результатов, приведенных на рис. 7, следует, что в отличие от железистопирофосфатного комплекса максимальный выход полимера за 4 часа достигается при содержании восстановителя 0,3 моля на моль гидроперекиси. Дальнейшее увеличение концентрации железистосинеродистого калия не влияет на выход полимера.

В качестве дополнительного восстановителя в этой системе было использовано бисульфитное соединение ацетона, количество которого изменялось в пределах от $1/3$ до $1\frac{1}{2}$ молей на моль гидроперекиси. Изменялось также и содержание железистосинеродистого калия от 0,15 до 1 моля на моль гидроперекиси. Как видно из рис. 8, дополнительный восстановитель в количестве $1/3$ моля на моль гидроперекиси при 5° вызывает небольшое увеличение выхода полимера за 4 часа при относительно высоком содержании железистосинеродистого калия (выше 0,7 моля на моль гидроперекиси). При концентрации бисульфитного соединения ацетона в 1,5 моля на 1 моль гидроперекиси выход полимера при всех исследованных соотноше-

ниях между железистосинеродистым калием и гидроперекисью ниже, чем в отсутствие дополнительного восстановителя.

С другими восстановительными компонентами в комбинации с гидроперекисью изопропилбензола (0,34 вес. % к мономерам) образования полимера в течение 4 часов при 5° не наблюдалось.

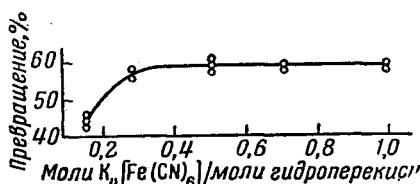


Рис. 7

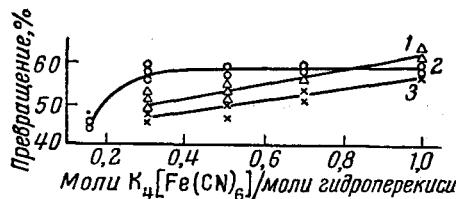


Рис. 8

Рис. 7. Влияние концентрации железистосинеродистого калия на выход полимера за 4 часа под влиянием окислительно-восстановительной системы с гидроперекисью изопропилбензола (0,34 вес. % к мономерам) при 5°. Эмульгатор — некаль (2,8 вес. % к воде)

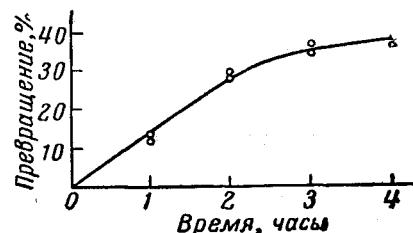
Рис. 8. Влияние концентрации железистосинеродистого калия и дополнительного восстановителя на выход полимера за 4 часа под влиянием окислительно-восстановительной системы с гидроперекисью изопропилбензола (0,34 вес. % к мономерам) при 5°

Дополнительный восстановитель (бисульфитное соединение ацетона) применяли в количестве $\frac{1}{2}$ моля (1) и $\frac{1}{4}$ моля (3) на моль гидроперекиси; 2 — без дополнительного восстановителя. Эмульгатор — мерзляйт (2,8 вес. % к воде)

Если вместо гидроперекиси изопропилбензола применить гидроперекись *n*-трет. бутилизопропилбензола, то полимеризационный процесс может быть инициирован в присутствии бисульфита натрия или бисульфит-

Рис. 9. Зависимость выхода полимера от времени при 5° под влиянием гидроперекиси *n*-трет. бутилизопропилбензола (0,2 вес. % к мономерам) в сочетании с бисульфитом натрия

Молярное соотношение между бисульфитом натрия и гидроперекисью 2 : 1. Эмульгатор — некаль (2,8 вес. % к воде)



ного соединения ацетона (2 моля на 1 моль гидроперекиси). Однако с этим восстановителем образование полимера прекращается при глубине превращения около 40% (рис. 9).

Обсуждение результатов

Высокие скорости полимеризации под влиянием окислительно-восстановительных систем, содержащих железистопирофосфатный комплекс, обусловлены его малой растворимостью в воде.

Окислительно-восстановительный потенциал пирофосфата железа равен —200 мв, т. е. это вещество является сильным восстановителем и в растворенном состоянии реагирует с гидроперекисями с большой скоростью [7]. Однако в условиях наших опытов основное количество этого вещества находится в полимеризационной системе в виде суспензии и поступает в раствор постепенно, по мере израсходования его в растворе в результате окислительно-восстановительной реакции. Это позволило проводить полимеризацию до значительной глубины превращения с достаточно высокой скоростью.

Железистосинеродистый калий полностью растворим в водной фазе эмульсии, но является слабым восстановителем (обладает высоким поло-

жительным потенциалом + 420 мв). В этом случае скорость инициирования определяется скоростью взаимодействия гидроперекиси с этим восстановителем [7].

В случае восстановителей, хорошо растворимых в воде и не являющихся комплексными соединениями (бисульфит натрия), возбуждение полимеризационного процесса в сильной степени зависит от растворимости перекисного соединения в воде. При использовании бисульфита натрия в сочетании с гидроперекисью изопропилбензола, более растворимой в воде, чем гидроперекись *n*-трет. бутилизопропилбензола, полимеризационный процесс не возбуждается из-за непроизводительного расходования компонентов окислительно-восстановительной системы, реагирующих в водном растворе с большой скоростью. В присутствии гидроперекиси *n*-трет. бутилизопропилбензола происходит образование полимера, так как незначительная растворимость этой гидроперекиси в воде обеспечивает протекание окислительно-восстановительного взаимодействия в основном в адсорбционных слоях, т. е. в местах с высокой концентрацией мономеров.

Было показано, что скорость взаимодействия диоксиацетона с Fe^{+3} (в комплексе с пирофосфатом) значительно меньше скорости реакции между исследованными гидроперекисями и железистопирофосфатным комплексом. Этим обусловлено отсутствие влияния дополнительного восстановителя на скорость полимеризации при 5°, тем более, что инициирующая система содержала относительно большие количества Fe^{+2} (0,75 моля на моль гидроперекиси). При более высоких температурах полимеризация без дополнительного восстановителя прекращается на сравнительно небольшой глубине; по-видимому, вследствие израсходования Fe^{+2} . Возможность дальнейшей полимеризации с достаточно высокой скоростью в присутствии дополнительного восстановителя обусловлена повышением скорости взаимодействия Fe^{+3} с диоксиацетоном с регенерацией Fe^{+2} . Инициирующие радикалы в этих условиях могут возникать также при непосредственном взаимодействии гидроперекиси с диоксиацетоном.

Выводы

Исследована эмульсионная полимеризация бутадиена со стиролом, инициированная окислительно-восстановительными системами. Определялась зависимость скорости полимеризации от природы восстановителя. Применились окислительно-восстановительные системы из гидроперекиси изопропилбензола или *n*-трет. бутилизопропилбензола в сочетании с железистопирофосфатным комплексом, железистосинеродистым калием, щавелево-кислым железом и комплексами сульфата закисного железа с о-фенантролином, с α,α -диридилом. Из восстановителей, не содержащих металла переменной валентности, были использованы бисульфит натрия и бисульфитное соединение ацетона.

Показано, что скорость процесса полимеризации находится в зависимости от скорости взаимодействия между компонентами окислительно-восстановительной системы и от их растворимости в водной фазе.

В случае полимеризации под влиянием окислительно-восстановительной системы гидроперекись изопропилбензола — железистопирофосфатный комплекс (при соотношении, близком к эквимолекулярному) при 5° дополнительные восстановители не влияют на скорость процесса. При 20° в присутствии дополнительного восстановителя (диоксиацетона) возрастают начальная скорость процесса и общий выход полимера.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
28 XII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Ушаков, Л. П. Межирова, Л. А. Галата и др., Высокомолек. соед., 3, 1716, 1961.
2. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Хим. наука и пром-сть, 2, 3, 1957.

3. W. T. Wall, T. Swooboda, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 919, 1949.
4. J. Pascal, Ann. Chim. (8), **16**, 386, 359, 1909.
5. H. A. Spacht, J. Amer. Chem. Soc., **46**, 1494, 1924; H. A. Spacht, J. H. Smith, J. Amer. Chem. Soc., **48**, 107, 236, 1926; Bosenheim, Ber., **38**, 582, 1915.
6. C. E. Fryling, Industr. and Engng Chem., **41**, 986, 1949.
7. П. М. Хомиковский, Успехи химии, **27**, 1039, 1958.

**REDOX-INITIATED EMULSION POLYMERIZATION OF STYRENE
AND OF STYRENE AND BUTADIENE. II. EFFECT OF THE NATURE OF THE
REDUCING AGENT UPON THE POLYMERIZATION RATE**

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

S u m m a r y

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 reducing agent has been determined. The redox systems used were hydro-peroxides of isopropylbenzene or *p*-tert-butylisopropyl benzene coupled with a ferrous pyrophosphate complex, potassium ferrocyanide, oxalate or ferrous sulfate complexes with *o*-phenanthroline and with α , α -dipyridyl. Of reducing agents not containing varying valency metals sodium bisulfite and the bisulfite compound of acetone were used. The rate of the polymerization is dependent upon the rate of reaction between the components of the redox system and upon their solubility in the aqueous phase. In the case of polymerization under the influence of the system isopropylbenzene hydroperoxide — ferrous pyrophosphate complex (at ratios close to equimolar) at 5° C. Addition of a second reducing agent does not influence the rate. At 20° C. the initial polymerization rate and total polymer yield increase in the presence of a second reducing agent (dihydroxyacetone).