

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭМУЛЬСИОННОЙ (ЛАТЕКСНОЙ) ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА¹

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

В данной работе подробно изучена полимеризация стирола в эмульсиях, стабилизованных эмульгатором МК² и лауратом натрия, под влиянием надсернокислого калия (НК), динитрила азоизомасляной кислоты (ДН) и перекиси бензоила (ПБ). Скорости полимеризации сопоставлены с величинами поверхности полимерно-монаомерных частиц. Данна количественная зависимость средней степени полимеризации от концентраций инициатора и эмульгатора.

Методика исследования

Характеристика исходных веществ, методика исследования скорости полимеризации и определения средней степени полимеризации даны в работе [1].

Лаурат натрия получен взаимодействием химически чистой лауриновой кислоты со спиртовым раствором химически чистой щелочи.

Для определения поверхности и среднего диаметра полимерно-монаомерных частиц использован метод титрования мылом [2—4] по изменению поверхностного натяжения.

Все опыты по полимеризации проведены при соотношении мономер: раствор эмульгатора = 1 : 3 (по объему) и температуре 50°. Скорость полимеризации (v) выражается в $\text{г полимера}/100 \text{ мл водной фазы} \cdot \text{мин.}$

Результаты исследования

Лаурат натрия. Изучена зависимость скорости полимеризации и средней степени полимеризации от концентрации инициаторов НК и ДН при постоянной концентрации лаурата натрия.

Из рис. 1 и 2 видно, что при малых концентрациях инициаторов скорость полимеризации пропорциональна их концентрации в степени 0,5, а затем возрастает более медленно. Это обусловлено тем, что при больших концентрациях инициатора существенное значение имеет обрыв цепей путем взаимодействия полимерных радикалов с первичными [1, 5, 6]. Средняя степень полимеризации уменьшается с повышением концентрации инициатора. При постоянном содержании НК скорость полимеризации увеличивается с повышением концентрации лаурата натрия пропорционально квадратному корню из его концентрации (рис. 3, а). Средняя степень полимеризации возрастает с повышением концентрации эмульгатора. При инициировании полимеризации ДН скорость процесса возрастает с концентрацией эмульгатора по линейному закону до его содержания 4—5% и затем остается постоянной (рис. 3, б). С повышением содержания ДН предельная концентрация эмульгатора, при которой достигается постоянная скорость реакции, несколько увеличивается. Такая же закономерность была установлена и в других работах [7—9]. Средняя степень полимеризации не зависит от концентрации лаурата натрия, но уменьшается с повышением содержания инициатора (рис. 3, б).

¹ Работа выполнена при участии студентов Н. Петуховой и И. Коробановой.

² Смесь алкилсульфонатов от C₁₂ до C₁₈ среднего состава C₁₅H₃₁SO₃Na.

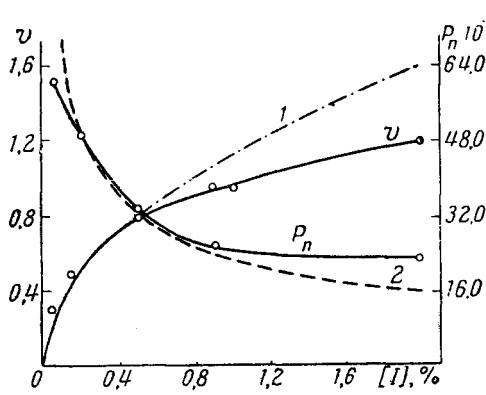


Рис. 1

Рис. 1. Влияние концентрации надсернокислого калия $[I]$ на скорость полимеризации (v) и среднюю степень полимеризации (P_n). Эмульгатор — лаурат натрия (2% от водной фазы):
 1 — по уравнению $v = k \cdot [I]^{1/2}$; 2 — по уравнению $P_n = k_{\text{общ}} \cdot ([S]^{1/2}/[I]^{1/2})$

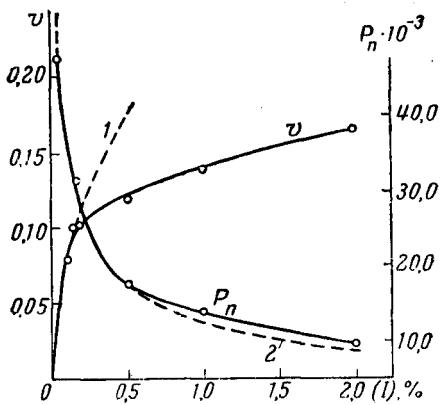


Рис. 2

Рис. 2. Влияние концентрации ДН на скорость полимеризации (v) и среднюю степень полимеризации (P_n). Эмульгатор — лаурат натрия (2%):
 1 — по уравнению $v = k \cdot (L)^{1/2}$; 2 — по уравнению $P_n = k_{\text{общ}} \cdot (1/(L)^{1/2})$

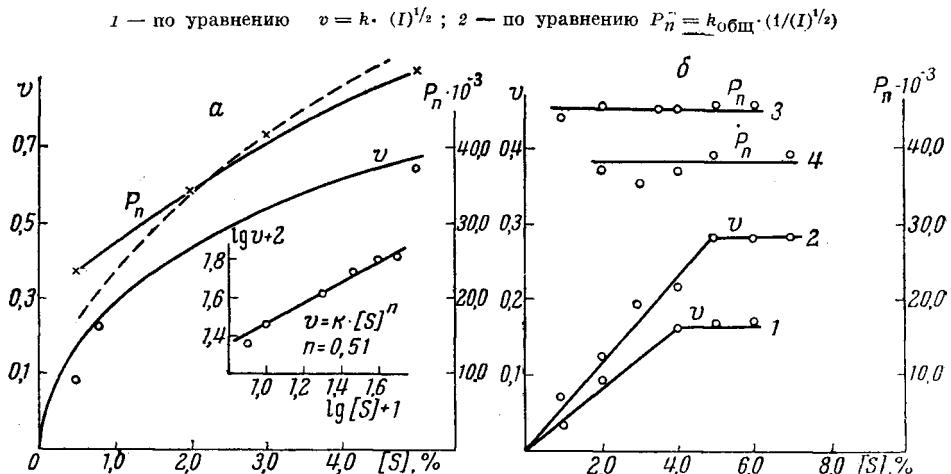


Рис. 3. Влияние концентрации лаурата натрия $[S]$ на скорость полимеризации (v) и среднюю степень полимеризации (P_n):
 а — инициатор НК (0,3% от мономера). Пунктирная кривая по уравнению $P_n = k_{\text{общ}} \cdot ([S]^{1/2}/[I]^{1/2})$
 б — инициатор ДН 1, 3 — 0,1%, 2, 4 — 0,3%, ДН

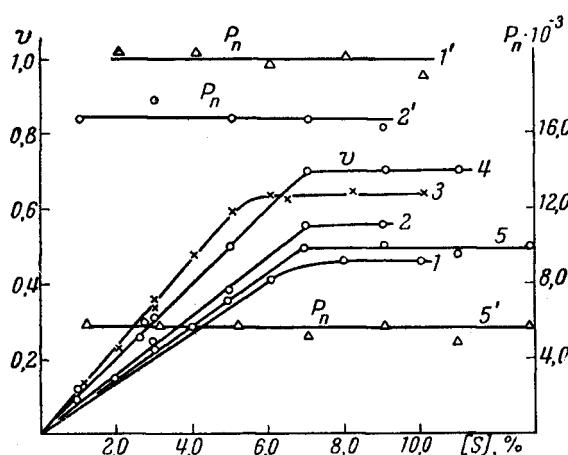


Рис. 4. Влияние концентрации эмульгатора МК $[S]$ на скорость полимеризации (v) и среднюю степень полимеризации (P_n) при различных концентрациях ДН:
 1 и 1' — 0,05%; 2 — и 2' — 0,2%;
 3 — 0,3%; 4 — 0,35% ДН; 5 и 5' — 0,3% ПБ

Э м у л ь г а т о р МК. Ранее было показано, что при полимеризации в присутствии 1% ДН скорость процесса линейно возрастает до концентрации эмульгатора 5—6%, а при более высоких концентрациях (до 12%)

Таблица 1

Изменение диаметра, поверхности и числа полимерно-мономерных частиц от концентрации эмульгатора МК при 70% превращения

Концентрация эмульгатора $[S]$, % от водной фазы	Скорость полимеризации v , g-полимера 100 мл водной фазы·мин	Диаметр полимерно-мономерных частиц, d , Å	Удельная по-	Общая поверх-	Число частиц $\frac{100 \text{ мл водной фазы}}{n \cdot 10^{-17}}$
			верхность $S_{\text{уд}}$, м^2 g полимера	общая $S_{\text{общ}}$, м^2 $\text{100 мл водной фазы}$	
Концентрация динитрила азоизомасляной кислоты 0,3% от мономера					
1,0	0,415	493	113	2400	3,14
2,0	0,230	370	151	3200	7,43
3,0	0,360	298	188	4000	14,25
4,0	0,470	263	213	4500	20,7
5,0	0,590	239	234	4900	27,3
6,0	0,635	236	237	5000	28,6
8,14	0,630	228	246	5200	31,8
10,0	0,630	220	255	5400	35,6
Концентрация динитрила азоизомасляной кислоты 0,2% от мономера					
1,0	0,081	483	116	2450	3,3
3,0	0,242	350	160	3400	8,76
5,0	0,380	263	213	4500	20,7
7,0	0,550	237	236	5000	28,6
9,0	0,550	232	241	5100	30,4
Концентрация динитрила азоизомасляной кислоты 0,05% от мономера					
2,0 ¹	0,147; 0,140	391; 380	143; 147	3000; 3100	6,25; 6,85
4,0	0,286	309	181	3800	12,77
6,0	0,400	256	219	4600	22,6
8,0	0,470	228	246	5200	33,1
10,0	0,470	215	260	5500	37,8
Концентрация перекиси бензоила 0,3% от мономера					
1,0	0,065	597	94	2000	1,79
3,0	0,215	316	177	3700	11,8
5,0	0,360	264	213	4500	20,7
7,0	0,510	237	236	5000	28,6
9,0	0,515	228	245	5200	31,8
11,0	0,490	220	254	5350	35,1
Концентрация нафсернокислого калия 0,1% от водной фазы					
1,0	0,165	455	123	2600	4,0
2,0	0,240	370	151	3200	7,43
3,0	0,300	296	189	4000	14,25
4,0	0,350	270	207	4400	19,8
5,0	0,378	237	236	5000	28,6
6,0	0,420	220	254	5490	35,6
7,0	0,455	198	283	5900	48,0

¹ Параллельные опыты.

не изменяется. Дальнейшие опыты показали (рис. 4), что аналогичное влияние эмульгатора наблюдается и при других концентрациях этого инициатора. Концентрация эмульгатора при которой достигается предел

скорости, практически не зависит от содержания инициатора и составляет 6—7 %.

Средняя степень полимеризации не изменяется с увеличением содержания эмульгатора при постоянной концентрации ДН, но увеличивается с уменьшением концентрации инициатора (рис. 4, кривые 1 и 2). Было показано, что такая же зависимость скорости процесса и средней степени полимеризации наблюдается также в присутствии другого инициатора, растворимого в мономере (ПБ) (рис. 4, кривые 5 и 5').

Поверхность и средний диаметр полимерно-мономерных частиц. Изучена зависимость поверхности, диаметра и числа полимерно-мономерных частиц от концентрации эмульгатора

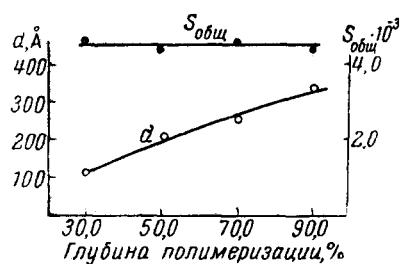


Рис. 5. Зависимость диаметра (d) и общей поверхности ($S_{\text{общ}}$) полимерно-мономерных частиц от глубины полимеризации при концентрации ДН — 0,3% от мономера и концентрации эмульгатора МК — 4% от водной фазы

МК для полимеризации под влиянием ДН, ПБ и НК, а также от концентрации ДН при постоянных концентрациях эмульгатора МК. Результаты исследования приведены в табл. 1 и 2.

Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что число полимерно-мономерных частиц и их общая поверхность в единице объема латекса увеличиваются с концентрацией эмульгатора, а средний диаметр полимерно-мономерных частиц уменьшается. В соответствии с ранее установленными закономерностями [10, 11], общая поверхность полимерно-мономерных частиц не изменяется с глубиной превращения (рис. 5).

Средний диаметр частиц увеличивается с глубиной превращения по закону, близкому к линейному (рис. 5). Результаты, приведенные в табл. 2, показывают, что общая поверхность полимерно-мономерных частиц и их диаметр при постоянной концентрации эмульгатора МК (2 и 8%) не изменяются при увеличении концентрации инициатора в 40 раз.

С целью установления момента перехода мицеллярного мыла в адсорбционные слои полимерно-мономерных частиц был поставлен опыт по полимеризации стирола до небольшой глубины превращения (3,5%), и уже на этой стадии мицеллярное мыло отсутствовало. Опыт был поставлен при содержании ДН 1,5% от мономера и эмульгатора МК 1%. Аналогичные данные получены в работе Кришана [8], что привело его к выводу о малой роли мицеллярной стадии полимеризации. В случае большего содержания эмульгатора мицеллярное мыло, по-видимому, будет исчезать из раствора на более глубоких стадиях.

Обсуждение результатов

Скорость полимеризации и поверхность полимерно-мономерных частиц (ПМЧ). Полученные в данной работе результаты показывают, что при полимеризации стирола в эмульсиях с лауратом натрия и эмульгатором МК и инициаторами НК, ДН и ПБ наблюдаются те же кинетические закономерности, которые были установлены нами ранее [1]. Подробные исследования изменения поверхности ПМЧ в зависимости от концентрации эмульгатора показывают, что наблюдается соответствие между возрастанием общей скорости реакции и увеличением поверхности частиц.

При инициировании надсернокислым калием скорость полимеризации (v) и общая поверхность ПМЧ ($S_{\text{общ}}$) пропорциональны концентрации эмульгатора МК в степени 0,5¹, и соответственно v линейно зависит от $S_{\text{общ}}$ (рис. 6).

В случае инициатора ДН в области линейной зависимости скорости полимеризации от концентрации эмульгатора МК поверхность также линейно возрастает с концентрацией этого эмульгатора. Однако скорость полимеризации возрастает быстрее, чем поверхность частиц (приблизительно пропорционально квадрату общей поверхности). Скорость полимеризации линейно возрастает с концентрацией мыла до некоторого предела, соответствующего насыщению адсорбционных слоев.

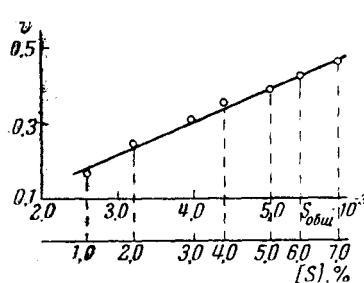


Рис. 6

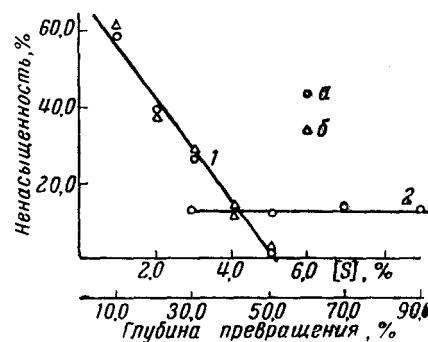


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость скорости полимеризации (v) и общей поверхности ПМЧ ($S_{общ}$) от концентраций эмульгатора МК [S] при постоянной концентрации ИК 0,1% от водной фазы

Рис. 7. Зависимость ненасыщенности ПМЧ от концентрации эмульгатора МК (1) и от глубины превращения (2) при 4% МК:

— инициатор ДН, 0,3%; б — инициатор НК, 0,1% от водной фазы

Существенно, что при полимеризации в эмульсии в присутствии ДН и ПБ в области концентрации эмульгатора, в которой скорость полимеризации не изменяется, общая поверхность ПМЧ возрастает незначительно. По-видимому, в этой области концентрации эмульгатора общая поверхность частиц остается постоянной, что и обуславливает неизменяемость скорости полимеризации; кажущееся небольшое увеличение поверхности, по данным титрования, может быть связано с образованием полимолекулярных адсорбционных слоев.

Степень ненасыщенности ПМЧ линейно уменьшается с повышением концентрации эмульгатора и при постоянной концентрации эмульгатора не изменяется с глубиной превращения (рис. 7). Как видно из табл. 2, при повышении концентрации инициатора от 0,05 до 2,0% и увеличении скорости полимеризации в ~ 3 раза общая поверхность и число ПМЧ при постоянной концентрации эмульгатора практически не изменяются, т. е. возрастание скорости, обусловленное повышением концентрации инициирующих радикалов, не ведет к изменению поверхности ПМЧ.

Средняя степень полимеризации. Как было показано ранее [1, 5, 6, 12], элементарные реакции полимеризации для нерастворимых в воде мономеров осуществляются в мицеллах мыл и некотором объеме полимерно-мономерных частиц вблизи их поверхности, причем величина реакционного объема определяется количеством мыла, содержащегося в системе.

Реакция обрыва цепей протекает путем соединения двух полимерных радикалов, а также (при большой концентрации инициатора) взаимодействием полимерных радикалов с первичными.

¹ Рассмотрение элементарных реакций, приводящих к зависимости общей скорости полимеризации от концентрации эмульгатора в степени 0,5, дано в предыдущей работе [1].

Таблица 2

Изменение диаметра, поверхности и числа полимерно-мономерных частиц от концентрации динитрила азоизомасляной кислоты при 70% превращения

Концентрация ДН I, % от мономера	Скорость полимеризации v , г полимера / 100 мл водной фазы·мин	Диаметр полимерно-мономерных частиц, d , Å	Удельная поверхность $S_{уд}$, м ² / г полимера	Общая поверхность $S_{общ}$, м ² / г полимера	Число частиц / 100 мл водной фазы, $n \cdot 10^{-17}$
Концентрация эмульгатора МК 2% от водной фазы					
0,05	0,100	390	143	3030	6,35
0,10	0,148	372	150	3180	7,33
0,30	0,184	370	151	3200	7,43
0,60	0,234	391	143	3000	6,25
1,0	0,278	380	147	3100	6,85
2,0	0,278	370	151	3200	7,43
Концентрация эмульгатора МК 8% от водной фазы					
0,05	0,476	210	266	5600	40,5
0,5	0,658	188	298	6300	56,8
2,0	0,745	189	296	6250	55,7

На основании этих представлений средняя степень полимеризации (P_n) для обрыва путем взаимодействия двух полимерных радикалов определяется следующими соотношениями:

а) В случае инициирования полимеризации НК¹

$$P_n = \frac{k_p [M] [S]^{1/2}}{k_{обр}^{1/2} k^{1/2} [I]^{1/2}},$$

где k_p — константа скорости роста; $[M]$ — концентрация мономера; $[S]$ — концентрация эмульгатора в водной фазе; $k_{обр}$ — константа скорости обрыва полимерных цепей; k — константа скорости распада инициатора; $[I]$ — концентрация инициатора в водной фазе, или

$$P_n = k_{обр} \cdot \frac{[S]^{0,5}}{[I]^{0,5}}. \quad (1)$$

Таким образом, при инициировании НК при постоянной концентрации эмульгатора средняя степень полимеризации обратно пропорциональна концентрации инициатора в степени 0,5, а при постоянной концентрации инициатора — прямо пропорциональна концентрации эмульгатора также в степени 0,5.

б) При инициировании полимеризации ДН и ПБ

$$P_n = \frac{k_p [M]}{k_{обр}^{1/2} k_1^{1/2} (I)^{1/2}},$$

где k_1 — константа скорости распада адсорбированного инициатора на радикалы; (I) — концентрация инициатора в адсорбционных слоях эмульгатора, или

$$P_n = k_{обр} \cdot \frac{1}{(I)^{0,5}}. \quad (2)$$

Средняя степень полимеризации обратно пропорциональна концентрации инициатора в степени 0,5 и не зависит от концентрации эмульгатора.

¹ Для надсернокислого калия характерно, что преобладающая часть радикалов, возникающих в водной фазе, захватывается адсорбционными слоями эмульгатора.

Как видно из рис. 1, 2, средняя степень полимеризации изменяется с концентрацией инициаторов в соответствии с выражениями (1) и (2). Некоторые отклонения наблюдаются в области высоких концентраций инициатора, т. е. в тех случаях, когда изменяется порядок реакции по инициатору.

На рис. 3, а представлена зависимость средней степени полимеризации от концентрации эмульгатора (инициатор НК). В этом случае наблюдается качественное соответствие средней степени полимеризации, определенной опытным путем и рассчитанной по уравнению (1).

Согласно выражению (2), для ДН и ПБ средняя степень полимеризации не изменяется с ростом концентрации эмульгатора. Из рис. 3, б и 4 видно, что независимость средней степени полимеризации от концентрации эмульгатора хорошо выполняется как для лаурата натрия, так и для эмульгатора МК.

Выводы

1. Исследовано влияние природы и концентрации инициаторов и эмульгаторов на скорость полимеризации, среднюю степень полимеризации, а также диаметр и общую поверхность полимерно-мономерных частиц (ПМЧ).

2. Показано, что зависимость скорости полимеризации и средней степени полимеризации от концентрации инициатора (инициаторы НК и ДН) в эмульсиях, стабилизованных лауратом, аналогична зависимости, полученной для этих же инициаторов с эмульгатором МК [1].

3. Выведены уравнения для зависимости средней степени полимеризации от концентрации инициатора и эмульгатора (при инициировании НК и ДН). Расчетные величины удовлетворительно согласуются с экспериментальными.

4. Показано, что общая поверхность полимерно-мономерных частиц не изменяется с глубиной превращения.

5. С ростом концентрации эмульгатора МК (для инициаторов ДН, ПБ и НК) возрастает общая поверхность ПМЧ, растет их число и уменьшается диаметр. Для инициаторов ДН и ПБ поверхность, так же как и скорость полимеризации, линейно возрастает с увеличением концентрации эмульгатора до определенного предела, а затем сохраняется постоянной. Для инициатора НК как скорость полимеризации, так и общая поверхность ПМЧ возрастают пропорционально концентрации эмульгатора в степени 0,5.

6. Изменение концентрации инициатора ДН в широком интервале при постоянной концентрации эмульгатора МК не оказывает влияния на общую поверхность и размер ПМЧ.

Московский институт
тонкой химической технологии,

* Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
14 I 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Д. Бережной, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., 2, 141, 1960.
2. E. Wilson, J. Miller, E. Rowe, J. Phys. Chem., 53, 357, 1949.
3. S. Maron, M. Elder, J. Ulevitsch, J. Colloid Sci., 9, 89, 263, 374, 1954.
4. E. Sosbain, Trans. Inst. Rubber Ind., 28, 297, 1952.
5. С. С. Медведев, П. М. Хомиковский, А. П. Шейнкер, Е. В. Заболотская и Г. Д. Бережной, Проблемы физ. химии, вып. 1, Госхимиздат, М., 1958 г., стр. 5.
6. С. С. Медведев, Collection Czechoslov. Chem. Commun., 22, 160, 1957.
7. Н. С. Цветков, А. И. Юрененко, Коллоидн. ж., 15, 308, 1953.
8. Т. Кришан, Кандидатская диссертация, Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова, 1959.

9. Чжан Цин-юй, Чень Цзе, Сунь Ця-чжень, Гао-Годзи и, Высокомолек. соед., 1, 698, 1959.
 10. А. П. Шейнкер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 97, 111, 1954; Ж. физ. химии, 29, 250, 1955.
 11. Е. В. Заболотская, И. Г. Соболева, Н. В. Маклекова, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 94, 81, 1954; Коллоидн. ж., 18, 420, 1956.
 12. П. М. Хомиковский, Успехи химии, 27, 1025, 1958.
-

**INVESTIGATION OF THE EMULSION (LATEX) POLYMERIZATION
OF STYRENE**

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

S u m m a r y

The potassium persulfate azoisobutyrodinitrile and benzoyl peroxide catalyzed polymerization of styrene in emulsions stabilized by the emulsifier MK and sodium laurate has been investigated. The polymerization rates were correlated with the surface areas of the polymeric — monomeric particles. A quantitative relation has been presented for the dependence between the mean polymerization coefficient and the initiator and emulsifier concentrations. It has been shown that the total polymeric—monomeric surface area does not change with increase in concentration of azoisobutyrodinitrile at constant emulsifier MK concentration or with change in the extent of conversion.