

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЭМУЛЬГАТОРОВ НА СКОРОСТЬ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА И РАСПАД ПЕРЕКИСЕЙ**

***П. А. Виноградов, П. П. Одинцова, А. А. Шитова***

За последние годы проведено значительное число исследований по изучению механизма эмульсионной полимеризации [1—4].

В настоящем сообщении приводятся данные о влиянии природы основания, применяемого для омыления жирных кислот, на коллоидную растворимость стирола в растворе мыла и о влиянии природы эмульгаторов, нашедших промышленное применение, на скорость полимеризации стирола и на скорость распада некоторых перекисей — возбудителей полимеризации.

**Коллоидная растворимость стирола в водных растворах эмульгатора.** Коллоидную растворимость стирола в растворах эмульгаторов определяли при 20° рефрактометрическим способом, предложенным Юрженко [1]. Этот способ основан на изменении показателя преломления водного раствора эмульгатора при насыщении его углеводородом. Определение коллоидной растворимости производили в растворе следующих эмульгаторов: 1) олеата калия, полученного взаимодействием очищенной технической олеиновой кислоты с углекислым калием в избытке последнего (0,16 г-экв/л); 2) олеата калия, полученного взаимодействием олеиновой кислоты с едким кали и не содержащего свободного едкого кали; 3) олеата аммония, содержащего 0,02 г-экв/л свободного амиака; 4) некалия, содержащего около 99% дигидрофталинсульфокислого натрия и 0,005 г-экв/л свободного едкого кали; 5) канифолового мыла, полученного омылением гидрированной канифоли едким кали в избытке последнего (0,004 г-экв/л).

Для создания pH среды, равной 10—11, в растворы исследуемых эмульгаторов вводили свободную щелочь.

Результаты определения коллоидной растворимости стирола в растворах различных эмульгаторов приведены на рис. 1. Из приведенных данных видно, что, как было и ранее установлено другими исследователями, с повышением концентрации эмульгатора коллоидная растворимость увеличивается. Наиболее резкое увеличение коллоидной растворимости стирола с повышением концентрации эмульгатора наблюдается в растворе олеата калия, полученного взаимодействием олеиновой кислоты с углекислым калием, и в растворе олеата аммония.

При сопоставлении коллоидной растворимости стирола в растворах олеата калия, полученных взаимодействием олеиновой кислоты с углекислым калием или едким кали, можно наблюдать значительное влияние природы щелочи, применяемой для омыления, на коллоидную растворимость стирола в растворе олеата калия.

Например, коллоидная растворимость стирола в 5%-ном растворе олеата калия, полученного действием едкого кали, равна 2,5%, а коллоидная растворимость стирола в растворе олеата калия, полученного взаимодействием олеиновой кислоты с углекислым калием, составляет 12,3%. Это интересное наблюдение, однако, не имеет практического значения для

эмulsionной полимеризации, так как резко выраженная различная растворимость стирола в исследуемых растворах олеата калия, как это будет показано ниже, не оказывает влияния на скорость полимеризации. Была также определена коллоидная растворимость стирола в растворе исследуемых эмульгаторов в зависимости от pH среды. Для этой цели были приготовлены растворы исследуемых эмульгаторов с различным содержанием свободной щелочи. Изменение pH среды в растворе некалия осуществляли введением в раствор соляной кислоты или едкого кали.

Полученные данные, приведенные в табл. 1, в отличие от данных Воюцкого [5], показывают, что изменение pH системы не оказывает влияния на растворимость стирола.

Рис. 1. Коллоидная растворимость стирола в растворах эмульгаторов при 20°:

1 — олеат калия ( $K_3CO_3$ ); 2 — олеат аммония; 3 — олеат калия ( $KOH$ ); 4 — некалий; 5 — канифоловое мыло

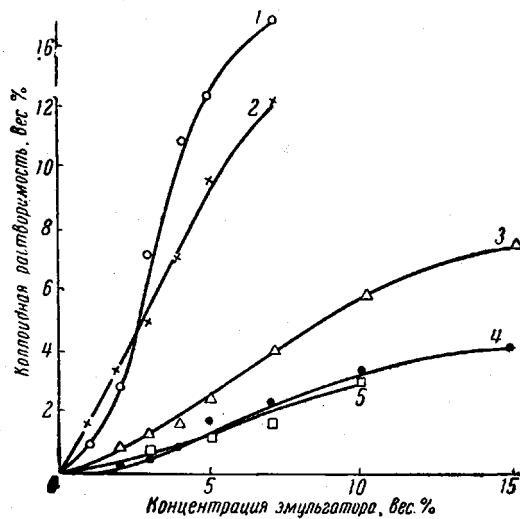


Таблица 1

Влияние pH среды на коллоидную растворимость стирола

5%-ный раствор олеата калия ( $KOH$ )		5%-ный раствор некалия		10%-ный раствор некалия		5%-ный раствор канифолового мыла	
pH системы	коллоидная растворимость, вес. %	pH системы	коллоидная растворимость, вес. %	pH системы	коллоидная растворимость, вес. %	pH системы	коллоидная растворимость, вес. %
9,7	2,86	1,49	1,08	2,5	3,35	11,84	1,64
9,84	2,53	1,88	1,08	5,66	5,62	12,40	1,25
11,0	2,29	2,0	1,01	7,4	3,92	12,94	1,23
12,7	2,51	5,16	1,03	10,98	3,21	13,4	1,69
		6,28	1,24	13,14	3,95	13,32	1,32
		8,35	1,25			13,64	1,23
		9,24	1,18				
		10,38	1,07				
		10,84	1,03				
		11,38	1,04				
		12,25	1,21				

Изменение концентрации свободного углекислого калия в растворе олеата калия, полученного взаимодействием олеиновой кислоты с углекислым калием, как это видно из табл. 2, также не приводит к изменению коллоидной растворимости стирола.

Влияние природы эмульгатора на скорость распада инициатора. Многочисленными исследованиями установлено, что при радикальной полимеризации возбуждение реакции происходит в результате распада инициатора полимеризации [6]. В связи с этим интересно было установить влияние природы эмульгатора на распад инициатора. Изучение скорости разложения инициатора осуществлялось определением концентрации инициатора, находящегося в воднокислотной эмульсии, при нагревании последней при 70°. Подготовку опыта и его проведение осуществляли в условиях, аналогичных опытам полимеризации стирола, исключающих попадание воздуха в систему. В течение

опыта отбирали пробы водноксилольной эмульсии и в ней определяли содержание исследуемой перекиси йодометрическим методом. В этих условиях была изучена скорость распада гидроперекиси изопропилбензона, перекиси бензоила и персульфата калия в присутствии указанных выше

Таблица 2

**Коллоидная растворимость стирола в 5%-ном растворе олеата калия, полученного взаимодействием олеиновой кислоты с углекислым калием**

Содержание свободного углекислого калия, г-экв/л	pH системы	Коллоидная растворимость стирола, вес. %
0	9,08	11,31
0,16	9,56	11,56
0,24	9,74	11,60

эмulsаторов. Результаты, характеризующие скорость разложения перекиси, приведены на рис. 2. Данные о начальной скорости разложения перекиси (за первый час реакции) приведены в табл. 3.

Из полученных данных видно, что нельзя установить общей закономерности в устойчивости перекисей в зависимости от природы эмульгатора. Так, в растворе олеата аммония перекись бензоила менее устойчива по сравнению с раствором канифолового мыла и раствором олеата калия.

Персульфат калия, наоборот, наиболее устойчив в олеате аммония. При этом не наблюдается какой-либо зависимости между скоростью распада перекиси и коллоидной растворимостью стирола в водных растворах этих эмульгаторов. Из исследуемых перекисей наибольшей устойчивостью

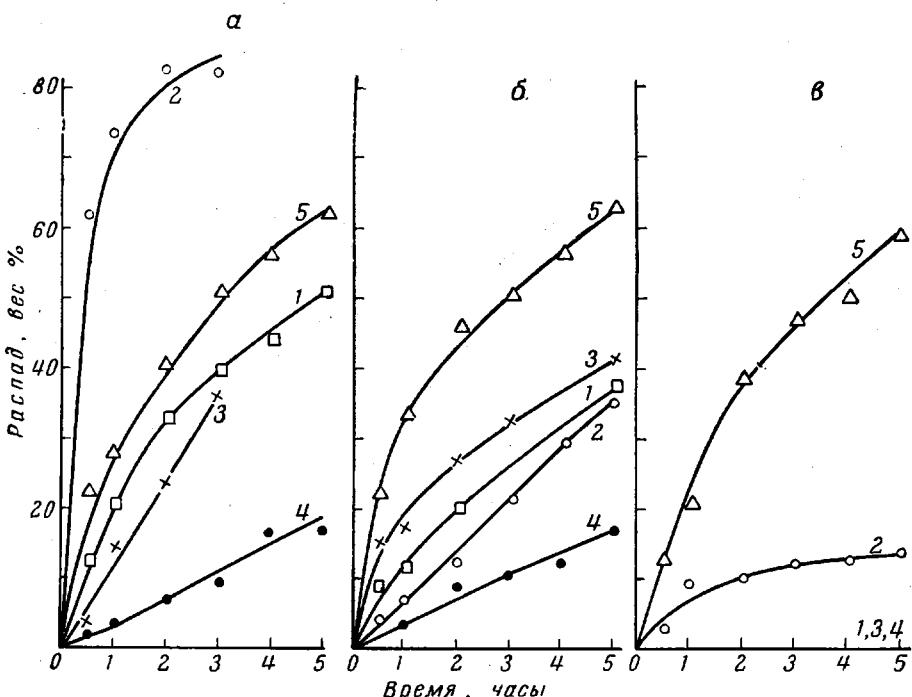


Рис. 2. Скорость разложения перекисей в водноксилольной эмульсии в присутствии различных эмульгаторов:

1 — олеат калия ( $K_2CO_3$ ); 2 — олеат аммония; 3 — олеат калия (КОН); 4 — некаль; 5 — канифоловое мыло

Инициаторы: а — перекись бензоила, б — персульфат калия, в — гидроперекись изопропилбензона

обладает гидроперекись изопропилбензона. Она является более устойчивой, чем персульфат калия, а последний более устойчив, чем перекись бензоила. Интересен факт, что в растворе олеата калия, полученного как из едкого кали, так и из углекислого калия, а также в растворе некаля разложения гидроперекиси изопропилбензона не наблюдается.

Влияние природы эмульгатора на скорость полимеризации стирола в водных эмульсиях. Аналогично исследованию Юрженко [1] изучали скорость полимеризации стирола в водных эмульсиях под влиянием различных инициаторов полимеризации в присутствии указанных выше эмульгаторов. В качестве инициаторов полимеризации были взяты: гидроперекись изопропилбензола, перекись бензоила и персульфат калия как соединения, нашедшие широкое применение в промышленности и исследовательских работах.

Таблица 3

## Начальная скорость разложения перекиси в водноксилольной эмульсии

Эмульгатор	Коллоидная растворимость стирола в 5%-ном растворе эмульгатора, вес. %	Инициатор и степень его разложения за первый час реакции, %		
		перекись бензоила	персульфат калия	гидроперекись изопропилбензола
Олеат калия ( $K_2CO_3$ )	12,3	20,9	12,0	0
Олеат аммония	8,0	72,1	6,8	9,8
Олеат калия (КОН)	2,5	4,8	17,2	0
Некаль	1,8	3,8	3,4	0
Канифоль гидрированная	1,2	28,2	33,3	21,3

Полимеризацию стирола производили в среде азота при 60°. Количество гидроперекиси изопропилбензола составляло 0,2 вес. части от стирола; другие инициаторы были взяты в эквимолекулярном количестве. Эмульгатор применяли в виде 5%-ного раствора в воде. Соотношение стирол : водная фаза 1 : 2,3 по весу. Для создания pH системы, равной 10—11, в мыло вводили раствор щелочи (едкое кали и углекислый калий). Результаты исследования скорости полимеризации стирола приведены на рис. 3.

Данные о начальной скорости полимеризации (за первый час реакции) приведены в табл. 4.

Таблица 4

## Начальная скорость полимеризации стирола

Эмульгатор	Коллоидная растворимость стирола в 5%-ном растворе эмульгатора, вес. %	Инициатор и выход полимера за первый час реакции, %		
		перекись бензоила	персульфат калия	гидроперекись изопропилбензола
Олеат калия ( $K_2CO_3$ )	12,3	35,7	69,4	26,9
Олеат аммония	8,0	32,2	57,8	8,3
Олеат калия (КОН)	2,5	22,8	55,6	26,5
Некаль	1,8	3,3	62,4	20,4
Канифоль гидрированная	1,2	11,3	24,0	29,0

Из табл. 4 видно, что, в отличие от данных Юрженко, в наших опытах не наблюдается зависимости скорости полимеризации от природы эмульгатора и от способности последнего к коллоидной растворимости мономеров. Так, под влиянием гидроперекиси изопропилбензола скорость полимеризации стирола в присутствии канифолового мыла и олеата калия, полученного взаимодействием олеиновой кислоты с углекислым калием,

практически одинакова, в то время как коллоидная растворимость стирола в 5%-ном растворе олеата калия, полученного взаимодействием олеиновой кислоты с углекислым калием, в несколько раз выше.

Как отмечалось, коллоидная растворимость стирола в олеате калия, полученного взаимодействием олеиновой кислоты с углекислым калием, примерно в 5 раз выше растворимости его в растворе олеата калия, полученного из едкого калия. Скорость же полимеризации стирола в этих опытах изменилась незначительно. Некоторое повышение скорости, наблюда-

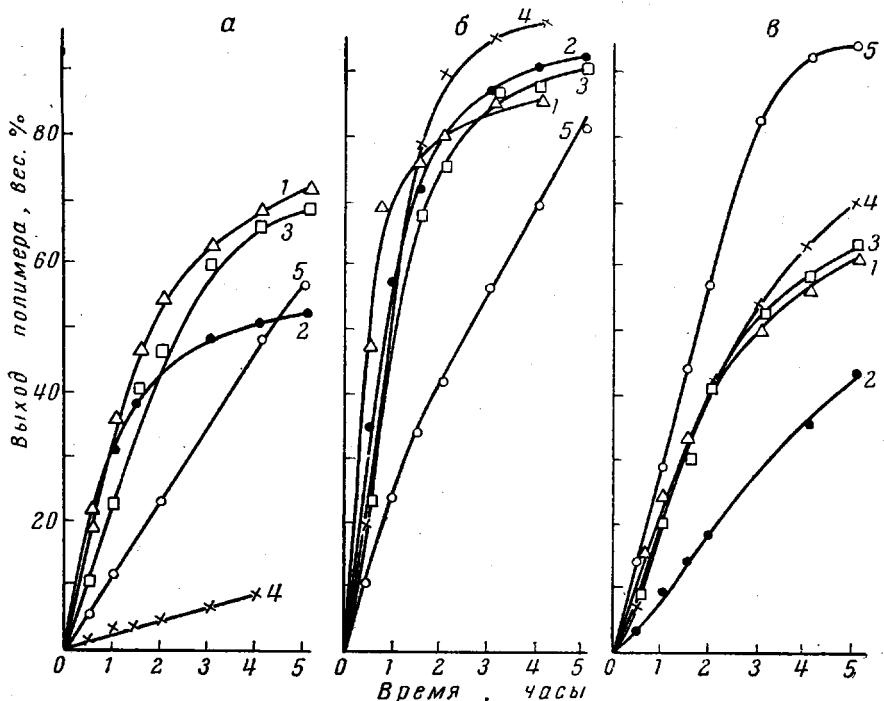


Рис. 3. Скорость полимеризации стирола. Эмульгаторы:  
1 — олеат калия ( $K_2CO_4$ ); 2 — олеат аммония; 3 — олеат калия (KOH); 4 — некаль; 5 — канифоловое мыло  
Инициаторы: а — перекись бензоила, б — персульфат калия, в — гидроперекись изопропилбензола

емое в присутствии олеата калия (углекислый калий), не является пропорциональным повышению коллоидной растворимости стирола по сравнению с олеатом калия (едкое калий).

Таким образом, в отличие от данных Юрженко [1], настоящим исследованием не найдено зависимости скорости полимеризации стирола от коллоидной растворимости его в растворах эмульгатора (табл. 4). Аналогичные данные были получены и в отношении скорости разложения перекисей (табл. 3).

Настоящим исследованием установлено, что в условиях, моделирующих процесс полимеризации (в водноксилольной эмульсии), не наблюдается распада гидроперекиси изопропилбензола в тех случаях, когда в качестве эмульгаторов применяются олеаты калия и некаль, в то время как процесс полимеризации в присутствии этих эмульгаторов протекает с достаточной скоростью. Можно допустить, что полимеризация в таких системах, очевидно, происходит под влиянием весьма незначительного количества свободных радикалов, находящихся вне точности аналитического определения (по распаду перекиси).

### Экспериментальная часть

Разгонку стирола и полимеризацию осуществляли в приборе (рис. 4), состоящем из следующих частей: а) колбы 1 для разгонки стирола с U-образной трубкой, служащей холодильником; б) бюретки-приемника для стирола 2; в) ртутного манометра 3; г) ампулы для полимеризации 4. Все части прибора соединяли между собой шлифами и проверяли на герметичность. Затем под вакуумом в колбу 1 вводили стирол и колбу охлаждали ледяной водой. Всю систему промывали чистым азотом не менее четырех раз. Затем в системе вновь создавали вакуум и ампулу 4 отключали кранами от бюретки. Колбу со стиролом нагревали и перегоняли необходимое количество стирола. Конденсация паров стирола происходила в U-образной трубке, охлажденной ледяной водой. По достижении требуемого объема перегонку стирола прекращали и остатки его, находящиеся в U-образной трубке, азотом обратно передавливали в колбу. После этого стирол из приемника 2 переводили в эвакуированную полимеризационную ампулу. Остаточный вакуум в ампуле «стравливали» азотом и полимеризационную ампулу отключали от системы.

Полимеризационная ампула 4 представляет собой стеклянный сосуд, внутри которого находится стеклянная лопастная мешалка 5 с железной пластинкой в верхней части, входящей в узкую часть ампулы. Мешалку в ампуле приводили в действие при помощи электромагнита, который вращался вокруг узкой части ампулы.

После введения в ампулу 4 стирола последовательно вводили инициатор и мыло. Маслорастворимый инициатор вводили в токе азота непосредственно в ампулу через отверстие б, а водорастворимый инициатор предварительно растворяли в дважды перегнанной дистиллированной воде в колбочке, пропущенной азотом, и также вводили в ампулу в токе азота. Загрузку мыла производили следующим образом: ампулу для мыла присоединяли к ампуле для полимеризации через шлиф трехходового крана 7, пространство между трехходовыми кранами ампулы продували многократно чистым азотом. После этого краны переключали по ходу мыла и при небольшом вакууме мыло переводили в полимеризационную ампулу. Остаточный вакуум «стравливали» чистым азотом. Затем для создания эмульсии ампулу встраивали от руки в течение 45 мин. и помещали в масляный терmostat, нагретый до определенной температуры с точностью  $\pm 0,3^\circ$ .

Через определенные промежутки времени из полимеризационной ампулы отбирали пробы латекса для определения в них содержания полимера; в случае кислотной эмульсии — для определения в ней содержания инициатора. Пробы латекса отбирали под давлением азота через трехходовой кран 7. Содержание полимера в латексе определяли по сухому остатку и по нему же вычисляли выход полимера.

### Выходы

1. Исследовано влияние природы основания, применяемого для получения солей жирных кислот, на коллоидную растворимость стирола в растворе мыла. Найдено, что природа щелочи оказывает существенное влияние на коллоидную растворимость стирола.
2. Изучено влияние природы эмульгатора на устойчивость перекисей и на скорость полимеризации стирола в водных эмульсиях. При этом не была обнаружена зависимость в изменении этих факторов от коллоидной растворимости стирола в водном растворе эмульгатора.

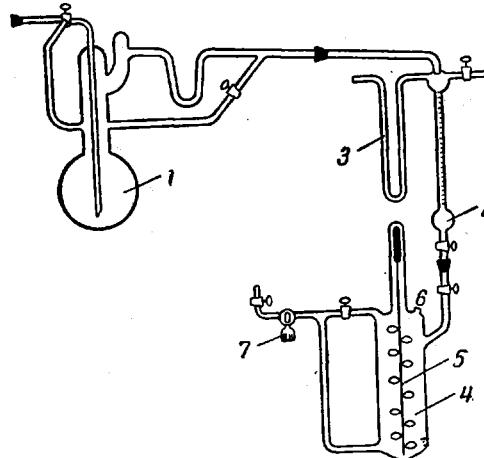


Рис. 4. Прибор для разгонки стирола и полимеризации

Пояснения см. в тексте

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Юрженко, Ж. общ. химии, **16**, 1171, 1946.
2. W. Narkins, J. Amer. Chem. Soc., **59**, 1428, 1947; J. Polymer Sci., **5**, 217, 1950.
3. П. М. Хомиковский, Е. В. Заболотская, С. С. Медведев, Исследования в области высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1949, стр. 45; З. Н. Маркина, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **75**, 243, 1950; Г. В. Ткаченко, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, Коллоидн. ж., **13**, 217, 1951.
4. Е. В. Заболотская, И. Г. Соболева, Н. В. Маклекова, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **94**, 81, 1954.
5. С. С. Вуюцкий, Л. Е. Перегудова, Коллоидн. ж., **4**, 309, 1948.
6. С. С. Медведев, Ж. прикл. химии, **8**, 472, 1937; С. С. Медведев, С. Каменская, Ж. физ. химии, **14**, 922, 1940; С. С. Медведев, О. Корицкая, Е. Алексеева, Ж. физ. химии, **17**, 391, 1943; А. И. Юрженко, Г. Н. Громова, В. Б. Хайцер, Ж. общ. химии, **16**, 1505, 1946, Б. А. Долгоплоск, Исследование в области полимеризации, Труды ВНИИСК, 1948.

EFFECT OF THE NATURE OF THE EMULSIFIER ON THE RATE  
OF STYRENE POLYMERIZATION AND OF PEROXIDE DECOMPOSITION

*P. A. Vinogradov, P. P. Odintsova, A. A. Shitova*

## Summary

The effect of the base species used in preparing oleic acid soaps on the colloidal solubility of styrene has been investigated. The sharpest increase in solubility with increase in emulsifier concentration was observed in the case of potassium oleate solution, obtained by reaction between oleic acid and potassium carbonate, and in the case of ammonium oleate solution. The effect of the nature of the emulsifier on the stability of the peroxides and on the rate of polymerization of styrene in aqueous emulsions has been investigated.