

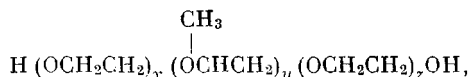
УДК 66.095.26+678.746

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ ЭМУЛЬГАТОРОВ  
ОП-10 И ПЛЮРОНИК F-68\***

*И. А. Грицкова, С. С. Медведев, М. Ф. Маргаритова*

Для выяснения особенностей эмульсионной полимеризации стирола в присутствии неионогенных эмульгаторов, на примере оксиэтилированных поверхностноактивных веществ было изучено влияние природы концентрации эмульгаторов и концентрации инициатора на кинетику процесса.

В данной работе были исследованы зависимости скорости полимеризации стирола в эмульсии и средних молекулярных весов полимеров от концентрации эмульгаторов ОП-10 (продукты конденсации 10—12 молей окиси этилена со смесью моно- и ди-алкилфенолов с алкильным остатком, содержащим 8—10 атомов углерода) и плюроник F-68 (продукт оксиэтилирования полимеров окиси пропилена), общей формулы:



от концентрации инициатора (динитрила азоизомасляной кислоты) и температуры.

**Исходные продукты.** Стирол. Технический продукт тщательно освобождали от стабилизатора, многократно перегоняли в вакууме и отбирали фракцию, кипящую при 41°/16 мм;  $d_4^{20}$  0,9060;  $n_D^{20}$  1,5450.

Динитрил азоизомасляной кислоты (диниз) многократно перекристаллизовывали из метилового спирта и сушили в вакууме.

Дисперсионная среда — вода (бидистиллат).

Эмульгатор ОП-10 тщательно освобождали от примесей электролитов. Степень чистоты продукта определяли измерением электропроводности водного раствора очищенного эмульгатора. ( $\lambda_{уд}$  неочищенного раствора ОП-10 —  $4,3 \cdot 10^{-2}$  1/ом·см,  $\lambda_{уд}$  очищенного раствора ОП-10 —  $1,6 \cdot 10^{-4}$  1/ом·см).

Эмульгатор плюроник F-68. Применяли чистый продукт фирмы Wyandotte Corporation.

Некоторые физические свойства плюроника F-68 таковы [1]:

Молекулярный вес	8200
Плотность при 25°, г/мл	1100
Температура помутнения 2%-ного раствора, °С	111
Содержание солей, %	0,08

Толуол — продукт марки ч.д.а. сушили хлористым кальцием и перегоняли при 110°.

Метиловый спирт сушили прокаленным сульфатом меди и перегоняли при 65°.

Методика исследования. Для получения латексов была применена дилатометрическая методика, описанная в работе [2]. Заполнение дилатометров моно-

\* В сообщении из серии «Полимеризация стирола в присутствии неионогенных эмульгаторов».

мером, и раствором эмульгатора проводили в вакууме. Эмульсию создавали при помощи магнитной мешалки, помещенной в сосуд дилатометра.

Все опыты по полимеризации стирола с различными эмульгаторами проведены при соотношении мономер : раствор эмульгатора 1 : 2 (по объему) и температуре 50°.

Полученные полимеры высаживали метиловым спиртом и высушивали в вакууме до постоянного веса. Молекулярный вес полимеров определяли вискозиметрически в толуоле при 20°. Для вычисления молекулярного веса использовали уравнения [3, 4]:  $M_n = 181600 [\eta]^{1,39}$ ;  $[\eta] = 4,61 \cdot 10^{-3} P_n^{0,73}$ .

Скорость полимеризации определяли из наклона кривых, характеризующих выход полимера во времени.

### Результаты опытов

Из рис. 1, а и б видно, что полимеризация стирола в присутствии эмульгаторов ОП-10 и плуроник F-68 протекает с небольшим индукционным периодом и постоянной скоростью.

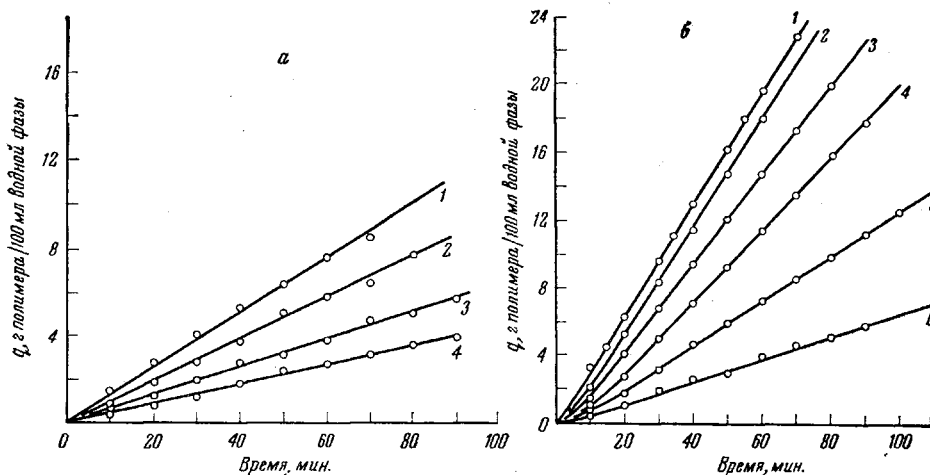


Рис. 1. Зависимость выхода полимера ( $q$ ) от времени. Инициатор диниз (0,45 г / 100 мл водной фазы):

а — эмульгатор ОП-10 (в г/100 мл водной фазы): 1 — 3,0; 2 — 2,0; 3 — 1,0; 4 — 0,5;  
 б — эмульгатор плуроник F-68 (в г/100 мл водной фазы): 1 — 5,0; 2 — 4,0; 3 — 3,0;  
 4 — 2,0; 5 — 1,0; 6 — 0,5

Результаты, полученные при исследовании зависимости скорости полимеризации от концентрации инициатора, аналогичны данным, полученным при исследовании полимеризации стирола в присутствии эмульгатора ОС-20 [5]. На рис. 2 приведена зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора  $c_{ин}$  при двух разных концентрациях эмульгатора плуроник F-68, а на рис. 3 — зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора в случае применения эмульгатора ОП-10. Эта зависимость соблюдается только при очень малых концентрациях инициатора (до 0,45 г / 100 мл водной фазы); при дальнейшем увеличении  $c_{ин}$  скорость практически не изменяется. Аналогичное «запределивание» скорости имело место и при применении неионогенного эмульгатора ОС-20 [5]. Возникновение запределивания скорости полимеризации в случае использования эмульгаторов ОП-10 и плуроник F-68 обусловлено, вероятно, как и в случае ОС-20, преобладающим обрывом полимерных растущих цепей первичными радикалами над реакциями их обрыва друг с другом.

Принимая во внимание допущения, которые были сделаны при исследовании зависимостей скорости полимеризации и молекулярных весов от концентрации диниза, полученных с эмульгатором ОС-20 [5], рассмотрена зависимость молекулярных весов получающихся полимеров от концентрации инициатора в зоне независимости скорости полимеризации.

На рис. 2 и 3 представлена зависимость молекулярных весов от  $1/c_{ин}^{1/2}$  для эмульгаторов плуроник F-68 и ОП-10 соответственно. Из этих данных получены уравнения зависимости молекулярных весов от концентрации

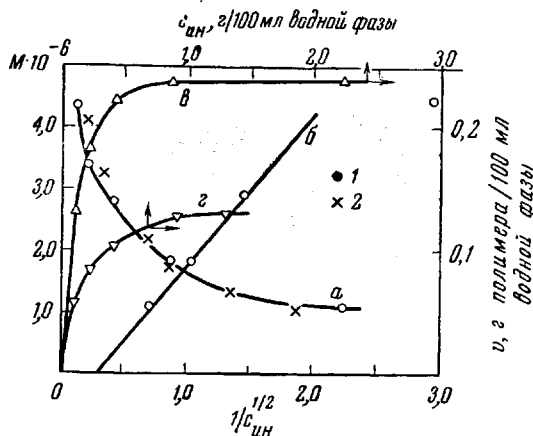


Рис. 2. а — Зависимость средних молекулярных весов  $M_n$  от концентрации инициатора  $c_{ин}$ :

1 — экспериментальная зависимость  $M_n$  от  $c_{ин}$ ; 2 — зависимость  $M_n$  от  $c_{ин}$ , рассчитанная по уравнению  $M_n = 2,3 (1/c_{ин} - 0,3)$ ;

б — зависимость  $M$  от  $1/c_{ин}^{1/2}$ ; в, г — зависимость скорости полимеризации ( $v$ ) от концентрации инициатора. Эмульгатор плуроник F-68: в — 2 г/100 мл водной фазы; г — 1 г/100 мл водной фазы

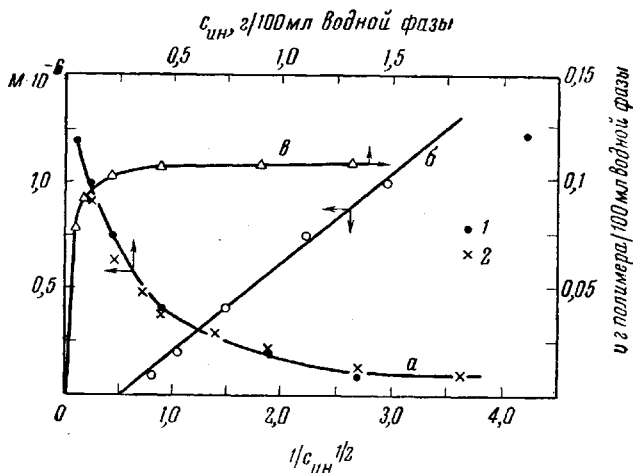


Рис. 3. а — Зависимость средних молекулярных весов  $M_n$  от  $c_{ин}$ :

1 — экспериментальная зависимость  $M_n$  от  $c_{ин}$ ; 2 — зависимость  $M_n$  от  $c_{ин}$ , рассчитанная по уравнению  $M = 0,4 (1/c_{ин}^{1/2} - 0,5)$ ;

б — зависимость  $M_n$  от  $1/c_{ин}^{1/2}$ ; в — зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора  $c_{ин}$ . Эмульгатор ОП-10 (2 г/100 мл водной фазы)

инициатора:  $M = 2,3(1/c^{1/2} - 0,3)$  и  $M = 0,4(1/c^{1/2} - 0,5)$  для эмульгаторов плуроник F-68 и ОП-10 соответственно. Молекулярные веса, вычисленные по этим уравнениям, представлены крестиками на рис. 2, а и 3, а, которые хорошо согласуются с экспериментальными результатами.

Как и в случае эмульгатора ОС-20, отклонения наблюдаются только в зоне малых концентраций инициатора, предшествующей запределению.

Средние размеры латексных частиц, определенные методом нефелометрии и электронной микроскопии, как и в случае эмульгатора ОС-20, на порядок больше соответствующих размеров частиц, получаемых в коногенных эмульсионных системах, и не зависят от глубины полимеризации. Размеры полистирольных латексных частиц, полученных при полимеризации в присутствии эмульгатора ОП-10, не зависят от его концентрации, но уменьшаются с увеличением концентрации эмульгатора плуроник F-68.

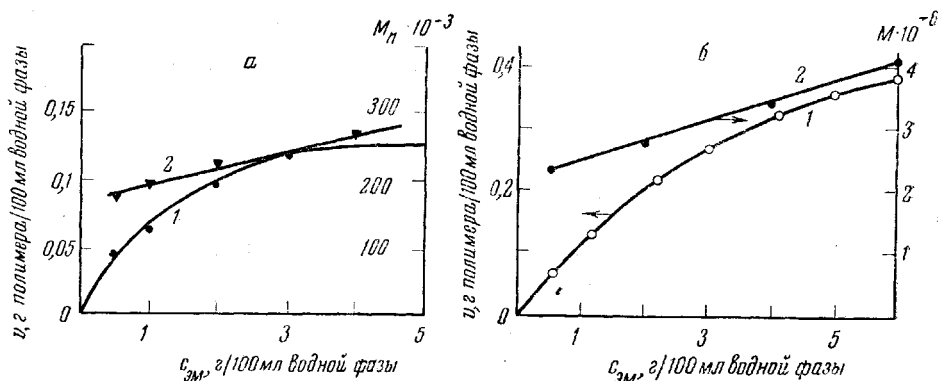


Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации  $v$  (1) и средних молекулярных весов  $\bar{M}_n$  (2) от концентрации эмульгатора ОП-10 (а) и плуроник F-68 (б)

Концентрация диниза 0,45 г/100 мл водной фазы

Опытные данные, полученные при исследовании зависимости скорости полимеризации и молекулярных весов от концентрации эмульгаторов ( $c_{эм}$ ) ОП-10 и плуроник F-68, приведены на рис. 4, а и б соответственно. С увеличением  $c_{эм}$  скорость в значительном диапазоне концентраций монотонно возрастает.

Специальными опытами было показано, что химического взаимодействия между стиролом и плуроником F-68 нет, но скорость полимеризации стирола в эмульсии с плуроником F-68 в несколько раз больше скорости полимеризации стирола в массе. Эта разница связана с реакциями иницирования в поверхностных слоях латексных частиц.

Величина энергии активации процесса полимеризации стирола в присутствии эмульгатора плуроник F-68  $E_{общ}$  равна 17,9 ккал/моль, т. е., как и в случае ОС-20, мало отличается от  $E_{общ}$  процессов, протекающих в массе.

### Выводы

1. Исследовано влияние природы и концентрации неионогенных эмульгаторов и концентрации инициатора на скорость полимеризации и средние молекулярные веса.

2. Показано, что зависимость скорости полимеризации и средних молекулярных весов от концентрации инициатора диниза в эмульсиях, стабилизированных эмульгаторами ОП-10 и плуроник F-68, аналогична зависимости, полученной для этого же инициатора с эмульгатором ОС-20.

3. Средние размеры латексных частиц, стабилизированных эмульгаторами ОП-10 и плуроник F-68, не зависят от глубины полимеризации.

4. Показано, что зависимость скорости полимеризации от концентрации эмульгаторов ОП-10 и плуроник F-68 аналогична той же зависимости, полученной с ОС-20 [5].

## ЛИТЕРАТУРА

1. D. M. French, J. Polymer Sci., **32**, 395, 1957.
  2. Г. Д. Бережной, Диссертация, М., 1962.
  3. C. Overberger, P. Fram, T. Alfrey, J. Polymer Sci., **6**, 543, 1951.
  4. F. Mayo, R. Gregg, M. Matheson, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1691, 1951.
  5. И. А. Грицкова, С. С. Медведев, М. Ф. Маргаритова, Коллоидн. ж., **26**, 168, 1964.
- 

## POLYMERIZATION OF STYRENE IN THE PRESENCE OF THE EMULSIFIERS OP-10 AND PLURONIC F-68

*I. A. Gritskova, S. S. Medvedev, M. F. Margaritova*

### Summary

The polymerization of styrene in the presence of nonionic emulsifiers (OS-20, OP-10 and pluronic F-68) has been investigated and it has been shown that the reaction in the presence of OP-10 and Pluronic F-68 is similar to that in the presence of OS-20.