

УДК 541.64+678.746

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИСТИРОЛА

*А. Я. Чернихов, М. Ф. Маргаритова*

Согласно представлениям Медведева [2, 5], эмульгатор принимает непосредственное участие в процессе полимеризации. На основании этого можно предположить, что изменение состояния адсорбционных слоев эмульгатора будет влиять как на процесс полимеризации в целом, так и на строение образующихся полимерных цепей.

Целью настоящей работы являлось исследование полимеризации ряда мономеров в условиях изменения полярности мицелл эмульгатора. Такого рода условия создавались введением в эмульсию, стабилизированную МК, натриевой соли сульфированного низкомолекулярного полистирола (СНИМПС).

### Исходные продукты и методика исследования

Изопрен, стирол и метилметакрилат очищали по общепринятым методикам [4]. Диметилбутадиен получали по способу Лебедева [1].

Эмульгатор МК — натриевые соли сульфокислот парафиновых углеводородов среднего состава  $C_{15} - C_{18}$ . Использовали продукт, содержащий не более 2% примесей электролитов ( $NaCl$  и следы  $Na_2SO_4$ ).

СНИМПС (натриевую соль сульфированного низкомолекулярного полистирола) получали сульфированием хлорсульфоновой кислотой теломера стирола [3] (средний коэффициент полимеризации 4) и последующей обработкой карбонатом натрия. (Элементарный состав СНИМПС, %: H 2,9; C 26,2; S 13,6; Br 17,7).

В качестве инициатора использовали надсернокислый калий.

Коллоидную растворимость изопрена определяли по поглощению шаров изопрена исследуемыми растворами мыла.

Все кинетические исследования проводили в бескислородных условиях.

Зависимость скорости полимеризации изопрена от соотношения компонентов в системе МК + СНИМПС определяли при помощи прибора, описанного Шейнкер [5], но несколько видоизмененного.

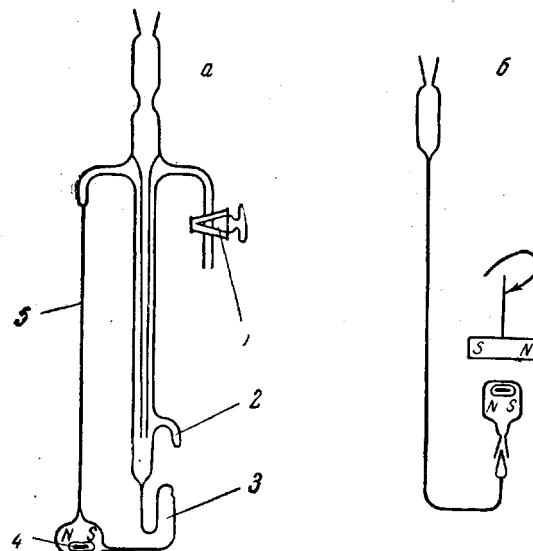


Рис. 1. Дилатометр для исследования кинетики полимеризации: а — изопрена в эмульсии, б — стирола, метилметакрилата и диметилбутадиена в эмульсии:

1 — двухходовой кран; 2 — отвод для ртути; 3 — капиллярное колено; 4 — широкая часть с магнитной мешалкой; 5 — градуированный капилляр

Для изучения кинетики полимеризации изопрена применяли дилатометр, конструкция которого позволяла проводить полимеризацию изопрена в эмульсии при температуре до  $+65^\circ$  (рис. 1, а). Внутри дилатометра создавали давление азота, равное 3 ат, что предотвращало вскипание изопрена.

Исследование полимеризации диметилбутадиена, метилметакрилата и стирола вели в дилатометре, изображенном на рис. 1, б.

### Результаты и их обсуждение

Измерение коллоидной растворимости изопрена показало, что водные эмульсии, содержащие до 4,5% МК, растворяют 0,44 г изопрена на 1 г МК. Коллоидная растворимость изопрена в водном растворе СНИМПС равна

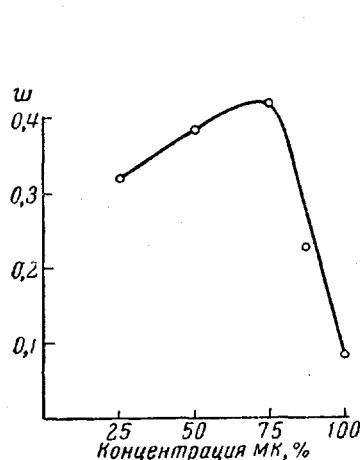


Рис. 2

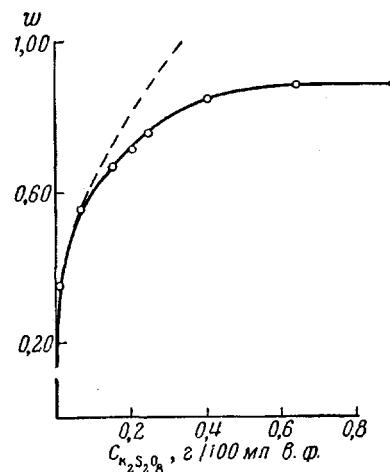


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации изопрена от содержания СНИМПС в системе МК + СНИМПС  
с эмульгатором = 4 г/100 мл в. ф. (в. ф.—водная фаза); с K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> = 0,2 г/100 мл в. ф.; t = 60°

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации изопрена (w) от концентрации (c) K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>; c<sub>МК</sub> = 4 г/100 мл в. ф.; t = 60°; соотношение фаз = 1 : 2 (пунктирная кривая — по уравнению: w = k[I]<sup>1/2</sup>)

нулю. Присутствие СНИМПС в растворе МК не вызывает изменения коллоидной растворимости изопрена.

Как видно из рис. 2, система МК + СНИМПС являлась наиболее эффективной, когда эти компоненты находились в соотношении 3 : 1 соответственно.

На рис. 3, а представлены данные о полимеризации изопрена в водной эмульсии, стабилизированной МК. Построенный на основании этих данных график (рис. 3, б) показывает, что при концентрациях K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> выше 6% наблюдается независимость скорости полимеризации от концентрации инициатора.

При использовании в качестве эмульгатора смеси МК со СНИМПС наблюдается такая же зависимость скорости полимеризации от концентрации K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, как и при использовании только МК (рис. 4, а и б).

Увеличение концентрации комбинированного эмульгатора (МК : СНИМПС = 3 : 1) от 1 до 6% приводит к прямо пропорциональному росту скорости полимеризации (рис. 5, а и б).

Таким образом, общая скорость полимеризации изопрена в случае использования в качестве эмульгатора как одного МК, так и смеси МК со СНИМПС описывается следующим уравнением:

$$w = k[I]^{1/2}[S].$$

Подобная зависимость наблюдается при полимеризации хлористого винилидена, инициированной надсернокислым калием в эмульсии, стабилизированной МК [6].

Итак, можно видеть, что введение СНИМПС в полимеризационную систему не оказывает влияния на общий характер процесса эмульсионной

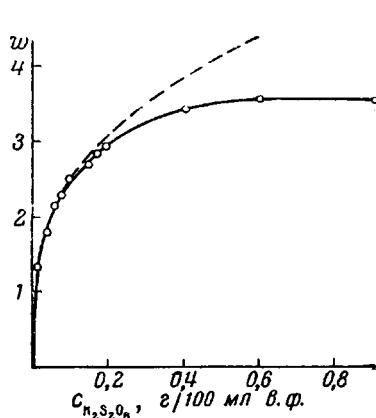


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации изопрена ( $w$ ) от концентрации ( $c$ )  $K_2S_2O_8$ :

с эмульгатором = 4 г/100 мл в. ф.;  $t = 60^\circ$ ; соотношение фаз = 1 : 2; (пунктирная кривая — по уравнению:  $w = k[I]^{1/4}$ )

Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации изопрена ( $w$ ) от концентрации эмульгатора (эмульгатор: 75% МК + 25% СНИМПС; с  $K_2S_2O_8 = 0,350$  г/100 мл в. ф.;  $t = 60^\circ$ ; соотношение фаз = 1 : 2).

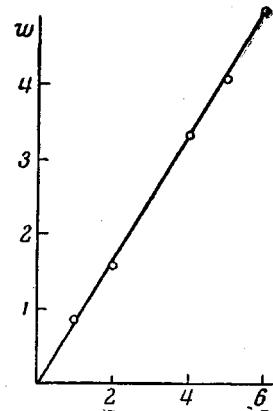


Рис. 5

По оси абсцисс — концентрация эмульгатора, г/100 мл в. ф.

полимеризации. Однако его присутствие значительно увеличивает скорость полимеризации.

Общая энергия активации реакции полимеризации изопрена в присутствии МК равна 7,25 ккал / моль, а в присутствии смеси МК со СНИМПС (в соотношении 3 : 1 соответственно) — 13,75 ккал / моль.

#### Содержание *цис*- и *транс*-структур в эмульсионном полизопрене

(Соотношение фаз = 1:2, концентрация инициатора 1 % от веса мономера; температура полимеризации  $60^\circ$ )

Образец №	Эмульгатор*, %	Структура, %			
		1,4		1,2	3,4
		<i>цис</i> -	<i>транс</i> -		
1	4М (4)	6	84	5	5
2	М (3) + С (1)	30	65	2	3
3	М (2) + С (2)	39	46,5	6	8,5
4	М (3) + С (3)	42	43	6	9

\* М — МК, С — СНИМПС

Вычисление предэкспоненциального члена из уравнения Аррениуса показало, что введение в систему СНИМПС вызывает увеличение предэкспонента на  $\sim 7 \cdot 10^4$ .

Проведенное исследование структуры полизопрена (метод ИК-спектроскопии) показало, что присутствие СНИМПС в эмульсиях, стабилизованных МК, вызывает изменение соотношения *цис*- и *транс*-структур. При этом более существенное влияние на структуру полимера оказывает

соотношение СНИМПС и МК (образцы 2 и 4), нежели абсолютное количество первого (образцы 3 и 4) (см. таблицу).

Сопоставляя данные, полученные при вычислении энергии активации и предэкспоненциального множителя, а также результаты анализа состава полиизопрена, можно видеть, что введение в адсорбционные слои эмульгатора сильно полярных групп СНИМПС создает, по-видимому, условия, способствующие направленности в актах развития полимерных цепей.

При полимеризации диметилбутадиена (при 60°, концентрации  $K_2S_2O_8$  0,2% и концентрации эмульгатора 4%) присутствие СНИМПС вызывало такое же ускорение процесса полимеризации, как и в случае полимеризации изопрена.

В то же время, опыты по полимеризации стирола и метилметакрилата в интервале температур 40—60° при концентрациях инициатора 0,5 и 1% (от веса мономера) и концентрациях эмульгатора 2 и 4% показали, что присутствие СНИМПС в эмульсии, стабилизованной МК, никакого влияния на ход полимеризации не оказывало.

### Выводы

1. Показано, что при полимеризации изопрена и диметилбутадиена (в эмульсиях) добавка СНИМПС к МК увеличивает скорость полимеризации. Скорость полимеризации стирола и метилметакрилата в этих условиях не меняется.

2. На примере полимеризации изопрена показано, что зависимости скорости полимеризации от концентраций эмульгатора и инициатора в случае применения комбинированного эмульгатора (МК : СНИМПС = 3 : 1) удовлетворяют общим закономерностям эмульсионной полимеризации.

3. Использование комбинированного эмульгатора приводит к изменению соотношения *цис*- и *транс*-структур полиизопрена-1,4 и изменению содержания структур 1,2 и 3,4.

Московский институт тонкой  
химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
1 XI 1962

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Гетлинг, Н. В. Жданова, Синтетический каучук, 1933, № 5, 15.
2. Е. В. Заболотская, Диссертация, М., 1954.
3. М. Ф. Маргаритова, А. А. Слипкин, Труды МИХТ, 1958, № 8, стр. 14.
4. Мономеры, Изд. ин. лит., 1951.
5. А. П. Шайнкер, Диссертация, М., 1953.
6. Т. Кришан, Диссертация, М., 1959.

### A STUDY OF EMULSION POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF SULFONATED POLYSTYRENE

*A. Ya. Chernikov, M. F. Margaritova*

#### Summary

A kinetic study of the polymerization of isoprene, dimethylbutadiene, styrene, and methyl methacrylate in the presence of a mixture of the emulsifier MK (sodium salts of paraffinic sulfo acids of average composition  $C_{15}-C_{18}$ ) and the sodium salt of sulfonated low-molecular polystyrene (SLMPS) has been carried out. Experiments have shown that emulsion polymerization of isoprene and dimethylbutadiene is accelerated when SLMPS is added to MK. The rate of polymerization of styrene and methyl methacrylate does not change under these conditions. On using a mixture of MK and SLMPS a change in the *cis*:*trans* structure ratio of 1,4-polyisoprene and in the 1,2 and 3,4 structure content is observed.