

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ  
ПОЛИОКСИЭТИЛИРОВАННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ \***

***В. В. Дудукин, К. Н. Назар, И. А. Грицкова,  
С. С. Медведев***

В настоящей работе исследованы зависимости скорости полимеризации стирола в эмульсии и средних молекулярных весов полимеров в присутствии полиоксиэтилированного полипропиленгликоля (ППГ). Инициатором полимеризации служил динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК). Кроме того, изучена зависимость средних размеров латексных частиц от глубины полимеризации и концентрации эмульгатора.

**Исходные продукты и методика исследования**

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

Стирол (технический продукт) дважды промывали 5%-ным раствором натриевой щелочи для освобождения от гидрохинона, промывали водой до нейтральной реакции, сушили  $\text{CaCl}_2$  и дважды перегоняли в вакууме. Использовали фракцию с т. кип.  $41^\circ/16 \text{ мм}$ ,  $d_4^{20} 0,9060$ ,  $n_D^{20} 1,5450$ .

Эмульгатор ППГ общей формулы  $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_y(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_x(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_z\text{H}$ , где  $x = 38$  и  $y + z = 200$ , получен из НИОПИК. Степень чистоты продукта определяли измерением электропроводности водного раствора эмульгатора в термостатированных условиях. Электропроводность 2%-ного раствора ППГ  $\lambda_{0,23} = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{мм}^{-1}$ .

Все опыты по полимеризации проведены при соотношении мономер: раствор эмульгатора 1 : 2 (по объему) и  $60^\circ$ . Скорость полимеризации ( $v$ ) выражена в  $\text{г}/100 \text{ мл}$  водной фазы·мин.

Размеры латексных частиц определены методом нефелометрии и электронной микроскопии. Средний диаметр латексных частиц, определяемый нефелометрически, рассчитывали по отношению интенсивностей рассеянного света  $I_{45}/I_{135}$  [2]. Размеры латексных частиц определяли на электростатическом электронном микроскопе Д-2 Цейсс при увеличении 6000. Для характеристики полидисперсной системы использованы два вида средних значений диаметров — среднечисловой ( $d_n$ ) и средневесовой ( $d_w$ ) [3].

**Результаты опытов**

Предварительно были изучены скорости полимеризации и средние молекулярные веса полимеров, полученных при полимеризации стирола в массе, в массе с добавкой 5% ППГ от веса мономера и в эмульсии в присутствии ППГ (табл. 1, рис. 1). Результаты исследования указывают на отсутствие химического взаимодействия между стиролом и эмульгатором.

Таблица 1

**Сравнительные данные о полимеризации стирола в различных условиях**

Условия полимеризации	$v$ , %/мин	Глубина полимеризации, %	[η]	$\bar{M}_n$
Полимеризация в массе	0,13	11	0,50	64 900
Полимеризация в массе с добавкой 5% ППГ	0,13	10	0,48	61 400
Полимеризация в эмульсии с ППГ (2 г/100 мл водной фазы)	0,48	10	5,4	1 750 000
Полимеризация в эмульсии с ППГ (8 г/100 мл водной фазы)	1,32	10	10,3	4 200 000

\* 4-е сообщение из серии «Полимеризация стирола в присутствии неионогенных эмульгаторов».

Процесс полимеризации в эмульсии протекает с небольшим индукционным периодом и с постоянной скоростью до большой глубины превращения.

**Влияние концентрации ДАК.** Как видно из рис. 2, а, эта зависимость соблюдается только в области малых концентраций инициатора (до  $\sim 0,9$  г/100 мл водной фазы), однако больших, чем в случае ОС-20 и ОП-10 (до  $\sim 0,12$  г/100 мл водной фазы) [1]. При дальнейшем увеличении концентрации ДАК скорость процесса полимеризации практически остается постоянной. Средние молекулярные веса уменьшаются с увеличением концентраций инициатора.

**Зависимость от температуры** исследовали в интервале от 40 до  $65^\circ$ . На рис. 2, б представлена зависимость скорости полимеризации стирола и средних молекулярных весов полимеров от температуры. Энергия активации, вычисленная по уравнению Аррениуса, — 14,6 ккал/моль.

**Влияние концентрации эмульгатора.** С увеличением концентрации эмульгатора ( $c_{ЭМ}$ ) скорость полимеризации стирола растет в значительном диапазоне концентраций (табл. 2, рис. 2, в). Скорость не достигает предела при концентрации ППГ 8 г/100 мл водной фазы, в отличие от полимеризации в присутствии ранее исследованных эмульгатор-

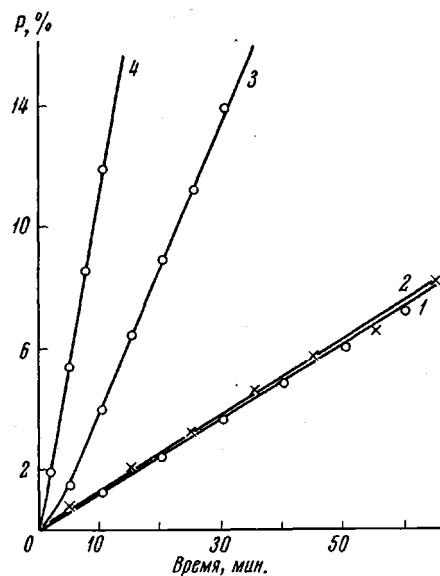


Рис. 1. Зависимость выхода полимера ( $P$ ) от времени при полимеризации стирола в различных условиях:

1 — в массе; 2 — в массе с добавкой 5% ППГ; 3 — в эмульсии с ППГ (2 г/100 мл водной фазы); 4 — в эмульсии с ППГ (8 г/100 мл водной фазы)

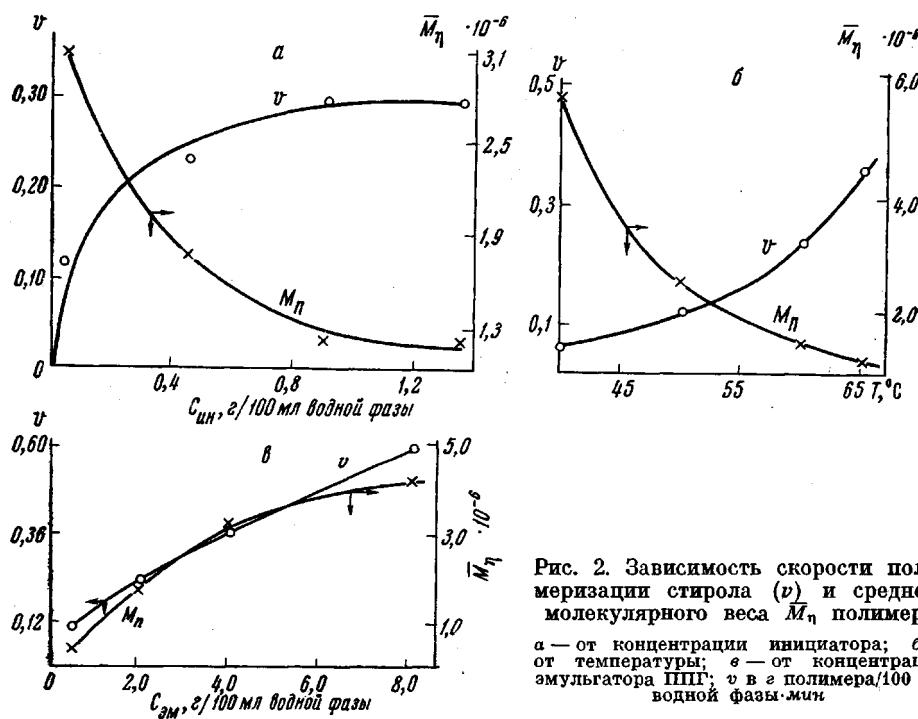


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации стирола ( $v$ ) и среднего молекулярного веса  $M_\eta$  полимера  
а — от концентрации инициатора; б — от температуры; в — от концентрации эмульгатора ППГ,  $v$  в г полимера/100 мл водной фазы · мин

Таблица 2

Зависимость скорости полимеризации стирола, средних размеров латексных частиц и средних молекулярных весов полимеров от концентрации ППГ

$c_{\text{эм}}, \text{г}$ 100 мл водной фазы	$v$ , г полимера 100 мл водной фазы·мин	Размеры латексных частиц			Средний мол. вес		
		глубина полими- зации, %	данные электронной микроскопии		данные нефело- метрии, Å	глубина поли- меризации, %	
			$d_n, \text{Å}$	$d_w, \text{Å}$			
0,5	0,10	50	1920	1830	1940	18	$0,35 \cdot 10^{-6}$
2,0	0,23	50	1430	1445	1274	21	1,75
4,0	0,36	50	935	975	1160	23	3,12
8,0	0,60	50	705	750	890	23	4,20

ров типа ОС-20 и ОП-10, где этот предел наступает при концентрации эмульгатора 2—3 г/100 мл водной фазы.

Отличительной особенностью эмульгаторов типа ППГ, как видно из приведенных данных, является симбатное со скоростью полимеризации

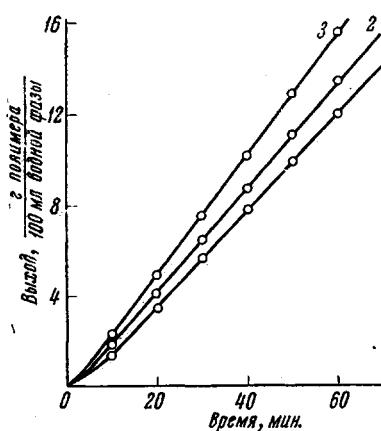


Рис. 3. Зависимость выхода полимера от времени при различном соотношении фаз

Соотношение фаз (кривые 3, 2, 1)  
1 : 1, 1 : 2, 1 : 4;  $v, \text{г полимера}/100 \text{ мл}$   
водной фазы·мин 0,26, 0,23, 0,21

2. Изучено влияние концентрации эмульгатора, инициатора и температуры на скорость полимеризации и средний молекулярный вес образующихся полимеров.

3. С увеличением концентрации эмульгатора растет скорость полимеризации, симбатно увеличивается молекулярный вес полимера и уменьшается средний размер латексных частиц.

4. Определена общая энергия активации процесса полимеризации, равная 14,6 ккал/моль.

увеличение среднего молекулярного веса полимеров (от  $0,35 \cdot 10^{-6}$  при  $c_{\text{эм}} = 0,5$  до  $4,2 \cdot 10^{-6}$  при  $c_{\text{эм}} = 8,0 \text{ г}/100 \text{ мл}$  водной фазы) и уменьшение размера латексных частиц. Такой же эффект наблюдался нами при исследовании эмульсионной полимеризации стирола в присутствии эмульгатора Плюроник F-68 [4].

Влияние соотношения фаз. Ранее [1] был сделан вывод, что изменение числа частиц зависит не только от концентрации эмульгатора, но и от наличия в системе свободного мономера. Результаты опытов, приведенные на рис. 3, указывают на рост скорости полимеризации с увеличением содержания мономера в смеси.

### Выводы

1. Исследована полимеризация стирола в присутствии иононного эмульгатора ППГ, инициированная динитролом азотизомасляной кислоты.

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

Поступила в редакцию  
5 I 1966

### ЛИТЕРАТУРА

- И. А. Грицкова, С. С. Медведев, М. Ф. Маргаритова, Коллоидн. ж., 26, 168, 1964.
- И. Я. Слоним, Оптика и спектроскопия, 8, 98, 1960.
- Г. Баттер, Введение в химию высокомолекулярных соединений, Изд. иностр. лит., 1960, стр. 136.
- И. А. Грицкова, С. С. Медведев, М. Ф. Маргаритова, Высокомолек. соед., 6, 1880, 1964.