

УДК 541.64 : 547.538.141

ТОПОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА  
В ПРИСУТСТВИИ НЕИОННЫХ ЭМУЛЬГАТОРОВ  
И ИХ СМЕСИ С ИОНОГЕННЫМИ

Л. И. Седакова, И. А. Грицкова, Г. Д. Бережной,  
З. М. Устинова

В работах [1, 2] было показано, что добавление в полимеризационную систему ионогенного эмульгатора в ходе реакции в условиях, исключающих образование новых частиц, ведет к увеличению скорости полимеризации. Добавление эмульгатора на глубине 50—60%, т. е. на стадии, когда весь мономер находится в полимерно-монарных частицах, не приводит к увеличению скорости полимеризации.

В случае неионных эмульгаторов (на примере оксиэтилированного полипропиленгликоля), по данным работы [3], добавление поверхностно-активного вещества в ходе процесса (при конверсиях 8, 20 и 35%) независимо от способа его введения не приводит к изменению скорости полимеризации. При этом средний размер латексных частиц, определенных методом нефелометрии, тоже сохранялся постоянным.

Для выяснения топохимических особенностей полимеризации стирола в присутствии смесей ионогенных и неионных эмульгаторов мы изучили влияние добавок эмульгирующей смеси анионного и неионного эмульгаторов (дюпанол — Ц-40) и катионного и неионного (ЦПХ — Ц-40) при соотношениях компонентов 40:60 и 50:50 по весу, соответственно, и неионного эмульгатора Ц-40.

Стирол, вода, динитрил азоизомасляной кислоты очищали по методике, описанной в [4].

Дюпанол среднего состава  $C_{12}H_{25}SO_3Na$  применяли без дополнительной очистки.

Скорость полимеризации определяли дилатометрическим методом, влияние добавок эмульгатора по ходу процесса изучали в специально сконструированном дилатометре, описанном в [3, 4].

Размеры латексных частиц и молекулярные веса полимеров определяли по методикам [3, 4].

Полидисперсность латексов оценивалась сравнением среднечисленного  $\bar{D}_n$  и средневесового  $\bar{D}_w$  диаметров латексных частиц.

Полученные результаты приведены в таблице.

Во всех опытах при добавлении эмульгатора соотношение фаз менялось незначительно (от 1:2 до 1:3), но существенно повышалась концентрация эмульгатора [5] в системе (от 4,16 до 16,42 г/дл для Ц-40 и дюпанола — Ц-40 и от 1,01 до 3,06 г/дл для ЦПХ — Ц-40), что достигалось введением небольшого количества более концентрированного раствора эмульгатора. Концентрация инициатора [I] сохранялась постоянной и равной  $1,5 \cdot 10^{-4}$  моль/мл мономера. Во всех опытах степень полимеризации  $P$  составляла 50%.

Как видно из таблицы и рис. 1, при добавлении Ц-40 и его смеси с ЦПХ и дюпанолом на низких глубинах полимеризации скорость процесса увеличивается, причем с ростом глубины полимеризации, на которой добавлялся эмульгатор, это увеличение становится все меньшим. Одновременно с увеличением скорости полимеризации растут молекулярные веса поли-

**Влияние добавок эмульгатора Ц-40 и смеси дюпанол — Ц-40  
по ходу полимеризации на молекулярные веса полистирола,  
размер латексных частиц и скорость полимеризации**

$P$ , на которой произведена добавка, %	[S] · 10 <sup>5</sup> , моль/мл мономера	$v \cdot 10^5$ , моль/мл мономера·мин	$\bar{M}_n \cdot 10^{-6}$	$\bar{D}_W$ , Å	$\bar{D}_n$ , Å
Ц-40					
—	4,16	4,06	2,35	1300	1255
—	16,42	11,1	4,40	—	—
15	16,42	8,05	3,40	1090	835
30	16,42	6,95	2,10	—	—
40	16,42	5,35	2,50	1240	935
Дюпанол — Ц-40					
—	6,37	5,05	2,05	1190	1170
—	24,4	9,9	4,95	—	—
5	24,4	9,16	4,30	—	—
15	24,4	8,0	3,00	1045	820
30	24,4	6,7	2,30	—	—
40	24,4	5,05	2,00	1070	870

мёров, полученных после добавок эмульгатора, и уменьшаются средние размеры латексных частиц. Начиная с определенной глубины полимеризации (~40% для Ц-40 и смеси дюпанол — Ц-40 и ~20% для смеси ЦПХ — Ц-40), скорость процесса практически сохраняется постоянной при введении дополнительного количества эмульгатора и его смеси.

В отличие от исходного латекса, в котором весь эмульгатор дозировался в систему с самого начала процесса, латексы, полученные после добавок эмульгаторов, имеют бимодальное распределение (рис. 2). Например, первому максимуму для латекса, полученного при добавке смеси дюпанол — Ц-40, при  $P = 40\%$  соответствует средний размер латексных частиц 620 Å; при  $P = 15\%$  — 750 Å, а второй максимум лежит в области размеров латексных частиц исходного латекса.

Принимая во внимание постоянство размеров латексных частиц по глубине полимеризации [5], полную насыщенность их поверхностных слоев эмульгатором и существенную роль квазиспонтанного эмульгирования в процессе полимеризации винильных мономеров в присутствии неионогенных эмульгаторов [6], можно предполагать, что полимеризация протекает в дискретных частицах, образующихся за счет массопереноса неионного эмульгатора на границе раздела фаз вода — макрокапля, размер которых определяется исходным соотношением эмульгатор / мономер. Наличие на поверхности макрокапель прочного межфазного слоя препятствует диффузии мономера из одних капель в другие и в дискретные частицы, в которых идет полимеризация. Мономер, содержащийся в макрокаплях, расходуется на образование новых частиц, число которых увеличивается с глубиной полимеризации вплоть до исчерпания мономера в макрокаплях, в то время как число частиц, в которых идет полимеризация, сохраняется постоянным.

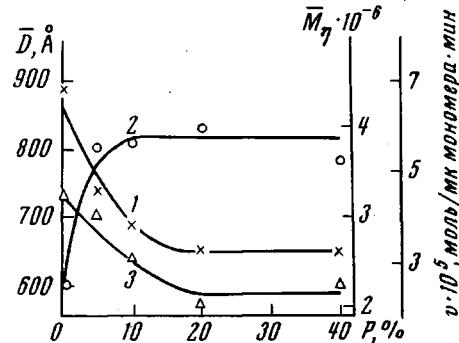


Рис. 1. Зависимость  $v$  (1),  $\bar{D}$  (2) и  $\bar{M}_n$  (3) от степени полимеризации, при которой произведена добавка ЦПХ — Ц-40

Введение дополнительного количества эмульгатора приводит к перераспределению эмульгатора, находящегося в полимеризационной системе, более интенсивному массопереносу на границе раздела вода — макрокапля и образованию новых частиц, размер которых соответствует новому соотношению эмульгатор / мономер. И, действительно, средний размер латексных частиц, образовавшихся после добавления Ц-40 при  $P = 15\%$ ,

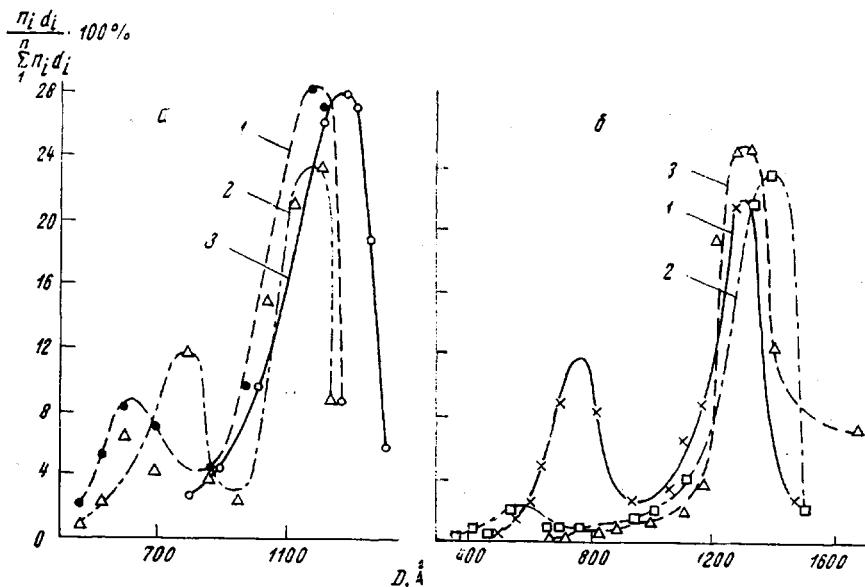


Рис. 2. Кривые распределения латексных частиц по размерам при добавлении смеси дюпанол — Ц-40 (а) и Ц-40 (б):

а —  $P = 40$  (1);  $15\%$  (2), без добавок (3); б —  $P = 15$  (1),  $40\%$  (3), без добавок (2)

соответствует размеру частиц эквивалентного латекса, в котором соотношение эмульгатор / мономер было равно  $16,5 \cdot 10^{-5}$  моль/мл мономера с самого начала полимеризации, а для латекса, полученного после добавления эмульгатора при  $P = 40\%$  —  $30,0 \cdot 10^{-5}$  моль/мл мономера.

Приведенные величины соотношений эмульгатор / мономер получены из экспериментальной зависимости средних размеров латексных частиц от концентрации Ц-40 [4]. При конверсии более 40% весь мономер израсходован на образование латексных частиц, и прибавление эмульгатора практически не влияет на скорость полимеризации и молекулярный вес образующего полимера.

Как видно из таблицы и рис. 1, добавки эмульгирующей смеси в исследованном соотношении смеси эмульгаторов приводят к аналогичным результатам, что свидетельствует об определяющей роли неионной компоненты.

### Выводы

- Показано, что добавление неионного эмульгатора и его смеси с ионогенными до определенной глубины полимеризации приводит к увеличению скорости процесса, молекулярных весов полимеров и бимодальному распределению латексных частиц по размерам.

- Установлено, что в исследованном диапазоне соотношений компонентов смешанного эмульгатора топохимические особенности полимеризации определяются неионным компонентом.

- Показано принципиальное отличие систем, стабилизованных ионогенными и неионными эмульгаторами и их смесями.

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

Поступила в редакцию  
29 VII 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Д. Бережной, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, И. В. Полуян, Высокомолек. соед., 6, 891, 1964.
  2. I. M. Kolthoff, E. I. Meeschan, C. W. Carg, J. Polymer Sci., 6, 73, 1953.
  3. В. В. Дудукин, Г. В. Отрошко, А. В. Зуйков, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., А12, 376, 1970.
  4. А. В. Зуйков, И. А. Грицкова, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., Б10, 591, 1968.
  5. Л. И. Седакова, И. А. Грицкова, Г. Д. Бережной, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., Б14, 152, 1972.
  6. С. А. Никитина, Диссертация, 1970.
- 

## TOPOCHEMICAL PECULIARITIES OF STYRENE POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF NONIONIC EMULSIFIERS AND THEIR MIXTURES WITH IONIC ONES

*L. I. Sedakova, I. A. Gritskova, G. D. Berezhnoi,  
Z. M. Ustinova*

### Summary

The effect of additions of a mixture of anionic/nonionic and cationic/nonionic emulsifiers mixtures as well as of a nonionic emulsifier during the polymerization process has been studied. Up to a certain polymerization degree, addition of a nonionic emulsifier and of its mixture with an ionic emulsifier leads to increase of the process rate and the molecular weights of polymers, and also to a bimodal size distribution of latex particles. A nonionic emulsifier has been found to play the decisive role in the examined range of the mixed emulsifier components ratios.