

УДК 541.64:547.315.2

ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТАДИЕНА В ПРИСУТСТВИИ КАЗЕИНА

Э. А. Пряхина, Т. Б. Гонсовская, В. И. Елисеева

Показано, что полимеризация бутадиена в водных растворах казеинатов происходит лишь при использовании малорастворимых инициаторов; водорастворимый инициатор — персульфат калия — не инициирует полимеризацию. Из зависимости скорости полимеризации от концентрации маслорастворимого инициатора, казеина и мономера установлено, что она происходит по латексному механизму. Обнаружено, что инициирование и рост макроцепей реализуется, видимо, в макромолекулах казеина, солюбилизирующих бутадиен своими гидрофобными участками.

Имеются отдельные сообщения об использовании протеинов в качестве эмульгаторов или добавок при эмульсионной полимеризации бутадиена и других мономеров, причем отмечается тормозящее действие их на протекание процесса [1].

Рассматривая влияние природы эмульгатора на скорость полимеризации, Юрженко [2] расположил их в ряд по нисходящей активности: олеат калия и натрия > олеат аммония > канифольное мыло > казеинат натрия.

В некоторых работах высказывается мнение о возможной модификации белков, если в их присутствии проводится полимеризация полярных мономеров [3, 4]. Предполагается, что при полимеризации с водорастворимой перекисью образуется привитой сополимер в результате взаимодействия растущей полимерной цепи и молекулы протеина. Однако природа образующихся продуктов точно не установлена. Типичные маслорастворимые инициаторы дают в основном гомополимеры [5].

Цель данной работы — выяснение условий полимеризации бутадиена в присутствии казеина.

Экспериментальная часть

Полимеризацию проводили в ампулах в водяном термостате, температуру которого поддерживали с точностью $\pm 0,2^\circ$. Использовали свежеперегнанный бутадиен концентрации 99,4%.

Инициаторы: 90%-ная гидроперекись изопропилбензола и 96,5%-ная гидроперекись изопропилогексилбензола. В составе окислительно-восстановительного комплекса использовали трилон «Б», сернокислое железо марки ч.д.а., формальдегидсульфоксилат натрия (ронгалит) концентрации не менее 72%. Казеин引进или в виде казеината аммония: к 100 г кислотного казеина добавляли воду и 25 г 25%-ного раствора аммиака, смесь нагревали при перемешивании на водяной бане при 60–80°. Кислород из ампул удалялся при испарении избытка бутадиена.

В присутствии казеина бутадиен полимеризуется только при использовании маслорастворимого инициатора [6]. Персульфат калия не инициирует полимеризацию даже при 70–75°. На основе предварительных опытов разработано два рецепта: инициирование гидроперекисью (рецепт I) и окислительно-восстановительной системой: гидроперекись — FeSO_4 — трилон — ронгалит (рецепт II). В последнем случае полимеризация в отсутствие ронгалита (восстановитель) не идет, что свидетельствует о том, что казеин не участвует в инициирующей редокс-системе. Процесс более воспроизводим при подаче инициатора в водную фазу перед дозировкой мономера. Рецепты полимеризации приведены в табл. 1.

Для изучения кинетики процесса из термостата через определенные промежутки времени выгружали по одной ампуле, в реакционную смесь вводили диметилдитиокарбамат натрия, прекращающий реакцию. Непрореагировавший бутадиен дегазировали, и в латексе определяли концентрацию полимера и поверхностное натяжение.

Результаты и их обсуждение

Как следует из рис. 1, скорость полимеризации прямо пропорциональна концентрации казеина в растворе, т. е. имеет место зависимость, установленная ранее [7] для полимеризации с обычными эмульгаторами в присутствии маслорастворимых инициаторов. Однако минимальная весовая концентрация казеина, при которой осуществляется полимеризация,

Таблица 1

Рецепты полимеризации бутадиена в растворах казеината аммония

Компонент	Состав, вес. ч.		Компонент	Состав, вес. ч.	
	рецепт I (50°)	рецепт II (5—10°)		рецепт I (50°)	рецепт II (5—10°)
Бутадиен	100	100	Трилон «Б»	—	0,05
Казеин	43	43	FeSO ₄ ·7H ₂ O	—	0,025
Вода	500	500	Ронгалит	—	0,1
Гидроперекись изопропил-бензола	0,2	0,2			

значительно превосходит концентрацию обычных эмульгаторов: так, при снижении содержания казеина до 2 г/дл водной фазы полимеризация значительно замедляется или совсем не идет.

Из рис. 1 и 2 видно, что скорость полимеризации по рецепту I больше, чем при использовании редокс-системы.

При постоянном содержании казеина скорость возрастает с увеличением концентрации инициатора; порядок реакции по инициатору равен 0,5 (рис. 3).

Изучение температурной зависимости общей скорости полимеризации проводили по рецепту I в интервале температур 35—55°. Как видно из рис. 4, общая скорость образования полимера не зависит от конверсии. Постоянство скорости процесса на глубоких стадиях полимеризации может быть связано с очень малым равновесным отношением концентраций мономер:полимер в латексных частицах, в результате чего это отношение сохраняется практически постоянным до глубоких степеней превращения. Уменьшение отношения указанных концентраций по сравнению с обычными эмульгаторами вызвано использованием казеина, приводящего к повышению межфазного натяжения на границе частица — вода [7]. Общая скорость эмульсионной полимеризации бутадиена в присутствии казеина при использовании для инициирования гидроперекиси изопропилциклогексилбензола в изученном интервале концентраций гидроперекиси описывается уравнением $v_n = k \cdot c_n^{0,5} \cdot c_m^0$, где c_n — концентрация казеина; c_m — концентрация инициатора; c_n — концентрация мономера. Это уравнение является общим для эмульсионной полимеризации гидрофобных мономеров, инициируемой малорастворимым инициатором [8], и справедливо в общем случае лишь на той стадии, когда есть капли мономера.

Общую энергию активации E определяли из значений констант скорости полимеризации, найденных по прямолинейным участкам кинетических кривых в пределах конверсии от 5 до 15%. $E = 9,7 \text{ ккал/моль}$ (рис. 5). Сопоставление этого значения с литературными данными для эмульсионной полимеризации дивинила с обычными эмульгаторами, равной 9,3 ккал/моль [9], так же как и зависимости скорости реакции от концент-

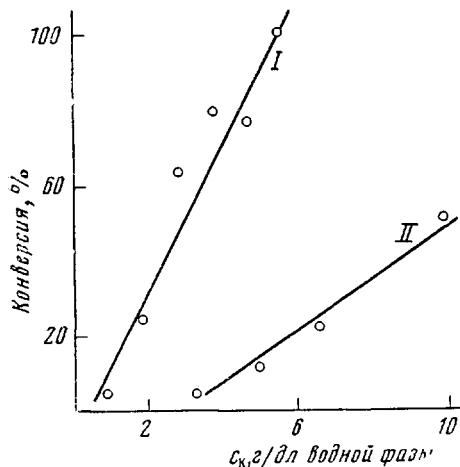


Рис. 1

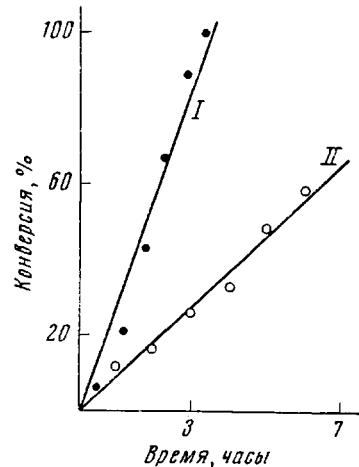


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость глубины полимеризации бутадиена по рецептам I и II от ск при продолжительности реакции 5 час.

Рис. 2. Кинетика полимеризации бутадиена по рецептам I и II в присутствии казеина (5,7 г/дл водной фазы)

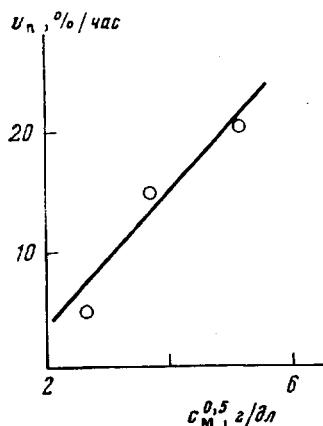


Рис. 3

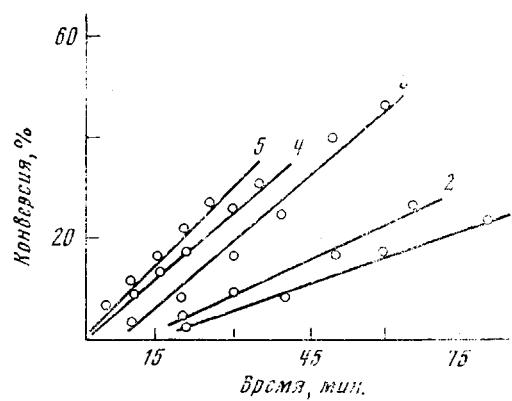


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость v_p от концентрации гидроперекиси изопропилциклогексилбензола

Рис. 4. Кинетика полимеризации бутадиена по рецепту I при 35 (1), 40 (2), 45 (3), 50 (4) и 55° (5)

рации казеина и инициатора, свидетельствуют об идентичности механизма эмульсионной полимеризации дивинила в присутствии казеина и обычных эмульгаторов.

С увеличением содержания казеина реакционная система становится более коллоидно устойчивой и при концентрации его 6 г/дл водной фазы коагулум в процессе полимеризации не образуется. Как видно из рис. 6, устойчивость латекса в процессе полимеризации (количество образовавшегося коагулума) согласуется с изменением поверхностного натяжения, снижающегося с увеличением содержания казеина. По мере увеличения конверсии поверхностное натяжение возрастает так же, как это имеет место при полимеризации в присутствии обычного ионогенного эмульгатора — калиевого мыла синтетических жирных кислот (рис. 7).

Латекс, полученный в присутствии казеина, — устойчивая однородная дисперсия, коагулирующая при добавлении кислоты или спирта. Средний радиус латексных частиц, определенный электронно-микроскопически, равен 250 Å.

Между объемом полимера V , суммарной поверхностью частиц S и их средним радиусом r существует соотношение $V/S = r/3$ или $S = 3V/r$. Объем, занимаемый 1 г полимера, $V = 1/\rho$, где ρ — плотность полимера. При $\rho = 0,879 \text{ г}/\text{см}^3$ поверхность, образуемая 1 г полимера, равна $1,4 \cdot 10^{22} \text{ Å}^2$. Полная насыщенность адсорбционного слоя достигается при введении

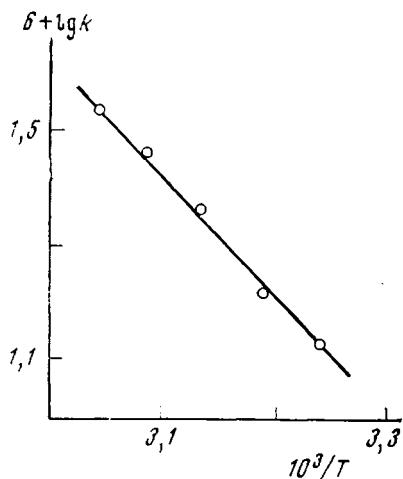


Рис. 5

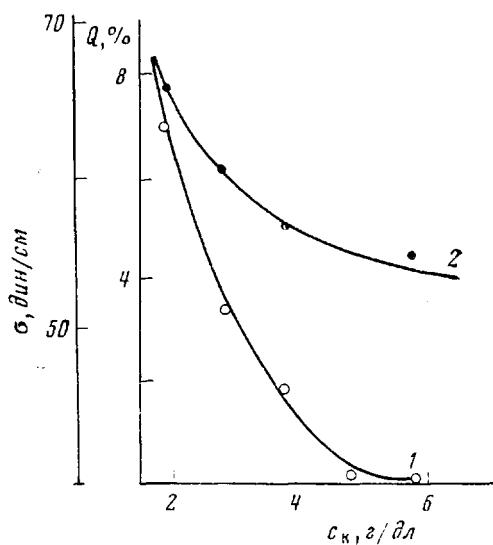


Рис. 6

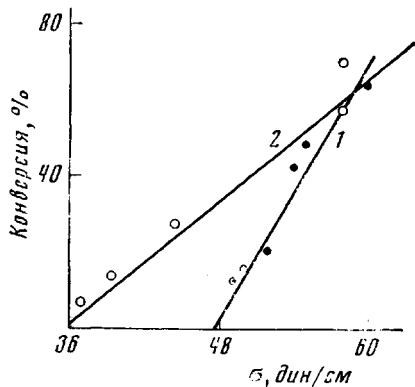


Рис. 7

18,2 г казеина на 100 г полимера для латекса, полученного с конверсией 100% [10]. 1 г казеина расходуется на защиту поверхности площадью $2,3 \cdot 10^{22} \text{ Å}^2$. Принимая, что молекулярный вес казеина равен 30 000 [11], получим, что площадь, занимаемая его макромолекулой в адсорбционном слое, равна 1140 Å^2 .

Катион используемого казеината и щелочность среды влияют на скорость полимеризации бутадиена (табл. 2). Применение казеината натрия или калия, несмотря на высокую щелочность водной фазы, замедляет процесс. Наблюдается потемнение латекса, что связано, видимо, с гидролизом белка в процессе его растворения. При использовании казеината аммония скорость процесса зависит от щелочности водной фазы и увеличивается с

Рис. 5. Зависимость логарифма константы скорости полимеризации от температуры

Рис. 6. Зависимость устойчивости в процессе полимеризации (1) и поверхностного натяжения (2) латекса от концентрации казеина (Q — коагулем, % к полимеру)

Рис. 7. Зависимость поверхностного натяжения от глубины полимеризации с казеинатом аммония (1) и калиевым мылом (2)

возрастанием рН. Повышение щелочности водной фазы раствором аммиака позволяет проводить полимеризацию при более низких температурах.

В присутствии казеина полностью растворимый в бензоле полимер образуется при больших количествах третичного додецилмеркаптана, чем при полимеризации с олеатом калия. Увеличение содержания регулятора от 0,5 до 3 вес. ч. мало влияет на скорость полимеризации.

По рецепту I полимеризуются также изопрен, стирол, смесь дивинила с метилметакрилатом и дивинила с нитрилом акриловой кислоты в соотношении 1:1. Определенный электронно-микроскопически средний радиус

Таблица 2

Влияние катиона казеината и рН водной фазы на продолжительность процесса. Рецепт I

Опыт, №	Количество щелочи *, моль/100 г казеина	Начальное значение рН водной фазы	Продолжительность процесса до полного превращения, часы	Опыт, №	Количество щелочи *, моль/100 г казеина	Начальное значение рН водной фазы	Продолжительность процесса до полного превращения, часы
1	0,25	8,4	16,0	4	0,55	9,8	3,5
2	0,30	9,3	14,0	5	0,80	10,5	3,0
3	0,40	9,6	6,0	6	0,22	10,6	16,0

* Опыты 1—5 — аммиак, 6 — NaOH.

частиц полизопренового латекса (250 Å) очень близок с полибутадиеновым (для полистирольного 350 Å). Большой размер частиц полистирольного латекса связан, видимо с большой способностью стирола набухать в собственном мономере. Средний радиус частиц сополимеров — 310—350 Å.

Проведенное исследование полимеризации дивинила в водных растворах казеинатов показало, что она протекает по латексному механизму с образованием коллоидных полимерных систем. Учитывая полученные в работе данные, что процесс полимеризации не идет в присутствии водорастворимых перекисей и скорость процесса возрастает с повышением концентрации казеината в растворе, а также то, что казеинаты относятся к числу немицеллообразующих поверхностно-активных веществ, можно предположить, что инициирование и рост полимерных радикалов происходят в макромолекулах казеина, солюбилизирующих своими гидрофобными участками дивинил. Имеющиеся данные о химическом составе и конформации макромолекул казеината аммония, характеризующихся степенью асимметрии ~22 [12], позволяют рассматривать их как глобулы, имеющие гидрофобные и гидрофильные участки. С высказанной точки зрения можно интерпретировать данные табл. 2; продолжительность полимеризации до 100% конверсии резко снижается при одном и том же начальном значении рН в случае применения летучего основания — аммиака, по сравнению с нелетучим — едким натрием. Очевидно, гидролиз и деструкция макромолекул казеина, происходящая при нагревании его в растворе едкого натрия, приводит к уменьшению солюбилизации мономера макромолекулами казеина и таким образом к уменьшению средней скорости полимеризации. С другой стороны, увеличение скорости полимеризации в аммиачных растворах с повышением рН (табл. 2) может быть связано с происходящим при этом разрыхлением клубка белковых молекул за счет диссоциации карбоксильных групп и повышением их солюбилизирующей способности.

Остается неясным вопрос, связано ли повышение поверхностного натяжения в процессе синтеза латекса с адсорбией макромолекул казеината образующейся межфазной поверхностью или с расходом его на образование новых частиц. Это может быть выяснено в дальнейшей работе по ис-

следованию кинетики изменения числа частиц в процессе синтеза латексов.

В проведенных ранее работах по изучению полимеризации акрилатов в растворах казеината аммония было показано, что процесс происходит с высокой скоростью в присутствии водорастворимых инициаторов [3]. Из результатов данной работы видно, что полимеризация бутадиена в растворах казеина не происходит в присутствии инициаторов этого типа. Такое различие, очевидно, связано с изменением топохимии процесса полимеризации мономеров, различающихся своей растворимостью в водной фазе (низшие алкилакрилаты значительно растворимы, дивинил — практически нерастворим).

Воронежский филиал
Всесоюзного научно-исследовательского
института синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
14 II 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Баландина, К. Березан, А. Добромуслов, Б. Догадкин, М. Лапук, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1936, 397, 407.
2. А. И. Юржеко, Ж. общ. химии, 16, 1171, 1946.
3. Е. Н. Ханджко, В. И. Елисеева, Изв. ВУЗов, технол. легкой пром-сти, 5, 28, 1964.
4. В. И. Елисеева, Полимерные пленкообразователи для отделки кожи, Рос-техиздат, 1961, стр. 137.
5. J. Benn, F. Wolff, Plast und Kautschuk, 4, 228, 1965.
6. Э. А. Пряхина, Т. Б. Гонсовская, В. И. Елисеева, К. М. Зурабян, Авт. свид. 303322, 1965.
7. M. Morton, S. Keizerman, M. Altier, J. Colloid. Sci., 9, 300, 1954.
8. С. С. Медведев, Сб. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, «Наука», 1968, стр. 137.
9. M. Morton, R. P. Salatiello, H. J. Landfield, J. Polymer Sci., 8, 215, 224, 1962.
10. Э. А. Пряхина, О. А. Ляшенко, Т. Б. Гонсовская, Г. А. Горенкова, Латексы и поверхностью-активные вещества, изд-во ВГУ, Воронеж, 96, 51, 1971.
11. А. В. Дьяченко, И. Н. Влодавец, Коллоидн. ж., 14, 338, 1952.
12. В. И. Елисеева, Е. В. Кузьмина, Ж. прикл. химии, 31, 1245, 1958.