

УДК 541.64:547.538.141:66.084

**ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА
ПРИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ УЛЬТРАЗВУКА**

***Д. Т. Кокорев, В. Н. Монахов, В. К. Павлова,
В. И. Федягин, С. К. Хитерхеев***

Рассмотрены особенности протекания процесса эмульсионной полимеризации в системах, предварительно приготовленных под воздействием ультразвукового поля интенсивностью 400 кгс/м^2 . Показан рост выхода полимера и сокращение времени протекания процесса.

Процесс эмульсионной полимеризации значительно интенсифицируется при воздействии ультразвука [1–6]. Так, в работах [1, 2] показано, что скорость образования полистирола при воздействии ультразвука частотой как 15, так и 500 кгц возрастает в 2 раза. В то же время авторы работ [1–4] отмечают, что ускорение процесса происходит только при интенсивностях ультразвука [3, 4] (равноценно-объемных плотностях акустической энергии [1, 2]), превышающих некоторую критическую величину, равную, вероятно, порогу кавитации [7]. При современном уровне развития ультразвуковой техники создание таких интенсивностей во всем объеме применяемых в промышленности многотоннажных реакторов не представляется возможным. Энергетически невыгодно и параллельное соединение большого числа ультразвуковых излучателей [6].

Существенный интерес в связи с этим представляет замечание Гончарова и др. [4] о том, что воздействие ультразвука в течение всего процесса полимеризации в некоторой степени эквивалентно кратковременному воздействию в начальный, индукционный период реакции. Учитывая, что процесс протекает на поверхности раздела фаз, величина которой определяется дисперсностью эмульсии [8], можно предположить, что одна из основных причин интенсификации процесса заключается в высокой дисперсности эмульсии, получаемой при ультразвуковом воздействии. Поэтому цель работы — выяснение особенностей протекания процесса после предварительной обработки реакционной смеси ультразвуком.

Стирол Кусковского химзавода, ингибитированный гидрохиноном, обрабатывали 10%-ным раствором KOH и трижды промывали водой. Воду отделяли при помоии деликатной воронки и стирол 1 сутки сушили в экскаторе. В качестве инициатора использовали персульфат калия марки х.ч.; в качестве эмульгатора — олеат натрия, полученный взаимодействием олеиновой кислоты с едким натром, ваятых в эквимольных соотношениях. Продукт фильтровали на воронке Бюхнера и высушивали в течение 1 суток при 50° . Воду перегоняли 2 раза. Состав реакционной смеси в начальных опытах: стирол 33, вода 66, эмульгатор 0,67, инициатор 0,33%. В дальнейшем изменяли концентрацию инициатора.

Реакционную смесь в стакане емкостью 400 мл подвергали воздействию ультразвукового концентратора, вибрирующего с амплитудой 40 мкм на частоте 17,8 кгц и присоединенного через магнитострикционный преобразователь ПМС-15А-18 к ультразвуковому генератору УЗГ-22-10. Образовавшуюся эмульсию заливали в реакционный сосуд, снабженный мешалкой и рубашкой термостатирования. Заданную температуру (60°) поддерживали с точностью $\pm 1^\circ$. За начало реакции полимеризации принимали время ввода инициатора. Пробы для анализа отбирали каждые 10 мин. Степень превращения определяли по остатку стирола бромидным методом. Для сравнения в тех же условиях проводили контрольные опыты, но без предварительной ультразвуковой обработки.

Из рис. 1, а видно, что увеличение времени озвучивания благоприятно сказывается на скорости протекания процесса и увеличивает выход полимера, однако, начиная с 30 сек., различие между соседними кривыми сглаживается. Вероятной причиной этого является степень эмульгирования

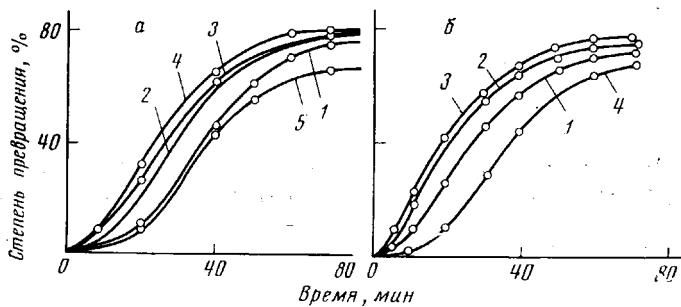


Рис. 1. Зависимость кинетики полимеризации стирола от времени озвучивания (а) и концентрации инициатора (б):

а: 1 — 15; 2 — 30; 3 — 45 и 4 — 60 сек.; 5 — контрольный опыт;
б: 1 — 0,1; 2 — 0,4 и 3 — 1,0% от водной фазы; 4 — контрольный опыт (0,1% персульфата калия)

стирола: при 15 сек. озвучивания на поверхности смеси имеется толстая пленка стирола, при 30 сек. остается тонкая пленка, а при 45 и 60 сек. пленка стирола полностью исчезает, что свидетельствует о полном эмульгировании стирола. Таким образом, оптимальное время озвучивания 30—45 сек.

Анализ кривых показывает, что процесс полимеризации в эмульсиях, полученных при ультразвуковом воздействии, протекает значительно быст-

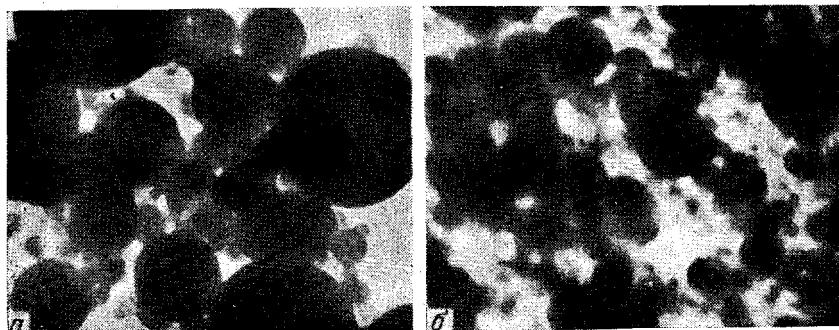


Рис. 2. Латекс после 80 мин. проведения полимеризации в эмульсии, озвученной в течение 30 сек. (а), и в контролльном опыте (б) ($\times 30\,000$)

рее и с большим выходом полимера. Особенно заметно увеличение скорости в начальной стадии процесса. По окончании первой стадии, с $\sim 45\%$ -ной степенью конверсии, наблюдается некоторое замедление процесса по сравнению со скоростью протекания той же стадии в контролльном опыте. В среднем обработка ультразвуком в течение 30 сек. уменьшает время процесса в 1,5 раза. Существенно возрастает и выход полимера: от 65% в контролльном опыте до 75—80% при предварительном воздействии ультразвука.

Электронно-микроскопическое исследование образцов латекса, взятых после 80 мин. проведения реакции, показало, что после ультразвуковой обработки полимер-мономерные частицы, имеющие правильную сферическую форму, значительно крупнее, чем в контролльном опыте (рис. 2). Вероятно, более равномерное распределение эмульгатора и инициатора, а также высо-

кая дисперсность и гомогенность эмульсии способствовали росту полимер-мономерных частиц.

На рис. 1, б приведены кинетические кривые полимеризации стирола при изменении концентрации инициатора и озвучивания реакционной смеси в течение 30 сек. Рост скорости процесса и выхода полимера полностью соответствует данным [4, 9], особенно если учесть, что образовавшиеся при ультразвуковом воздействии радикалы за время между вводом инициатора и концом ультразвуковой обработки полностью рекомбинируют [10].

Предварительное озвучивание реакционной смеси может быть эффективно и с нужной производительностью осуществлено как в лабораторных условиях с помощью серийно выпускаемых ультразвуковых диспергаторов, так и в промышленных с помощью гидродинамических преобразователей пластиначатого или роторного типа [11].

Московский институт
химического машиностроения

Поступила в редакцию
4 III 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. A. S. Ostroski, R. B. Stambangh, J. Appl. Phys., 21, 478, 1950.
2. A. S. Ostroski, R. B. Stambangh, Rubber Age, 66, 431, 1950.
3. Г. С. Гончаров, А. Н. Левин, Г. Д. Михайлов, Ю. А. Репкин, П. И. Шушпанов, Пласт. массы, 1960, № 6, 8.
4. Г. С. Гончаров, А. Н. Левин, Г. Д. Михайлов, Ю. А. Репкин, П. И. Шушпанов, Пласт. массы, 1960, № 7, 15.
5. А. А. Берлин, Б. С. Эльцефон, Химич. наука и пром-сть, 1957, № 2, 525.
6. R. Fox, E. Yeager, F. Novorka, J. Acoust. Soc. Amer., 32, 1499, 1960.
7. М. Е. Архангельский, Успехи физ. наук, 92, 181, 1967.
8. С. С. Иванчев, А. И. Андор, Н. И. Соломко, Докл. АН СССР, 199, 1343, 1971.
9. С. С. Медведев, П. М. Хомиковский, А. П. Шейнкер, Е. В. Заболотская, Г. Д. Бережной, Сб. Проблемы физической химии, Госхимиздат, 1958, вып. 1, стр. 5.
10. М. А. Маргулис, Акуст. ж., 15, 153, 1968.
11. Б. А. Агарнат, О. Д. Кириллов, Н. А. Преображенский, Н. Н. Хавский, И. Я. Якубович, Ультразвук в гидрометаллургии, «Металлургия», 1969.