

А. И. ЮРЖЕНКО и С. М. МИНЦ

**РАСТВОРИМОСТЬ ПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ УГЛЕВОДОРОДОВ
(МОНОМЕРОВ) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭМУЛЬГАТОРОВ**

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 2 VIII 1944)

Взаимная растворимость углеводородной и водной фаз при введении в систему поверхностно-активных веществ (обладающих промежуточной полярностью), как известно, сильно возрастает. Л. Смит⁽¹⁾ заметил, что в 0,4*N* растворе олеата натрия растворимость ряда органических жидкостей повышалась до 10%. Повышение растворимости углеводородов в воде под действием примесей поверхностно-активных веществ исследовали Ребиндер с сотрудниками⁽²⁾, а также Лауренс⁽³⁾, разработавшие представления о самопроизвольном эмульгировании и коллоидном растворении в механизме образования так называемых «растворимых масел». Работы Семенченко, Давидовской и Ивановой⁽⁴⁾ касаются тех случаев, когда поверхностно-активные примеси молекулярно растворимы в воде и не ведут к образованию коллоидных систем.

При полимеризации углеводородов (вообще каучукогенов) в эмульсиях процесс перехода мономера из капелек эмульсии в водную фазу под влиянием эмульгатора несомненно имеет место, причем такое растворение может носить и коллоидный характер. При исследовании влияния эмульгаторов на процесс полимеризации в эмульсиях (образование синтетического латекса) важно количественно характеризовать такое гидротропное действие применяемых эмульгаторов, что и являлось целью данного исследования. Полученные результаты позволили нам развить новые представления о полимеризации в эмульсиях и ее топографии.

Удачным методом исследования оказалось определение коэффициента преломления водной фазы эмульсии в тонком слое с помощью рефрактометра Аббе. Это позволило проводить измерения в присутствии капелек эмульгированного углеводорода, делавших систему непрозрачной в толстом слое. Эти капельки, обладая значительно более высоким коэффициентом преломления, чем водная фаза, рассеивали падающие на них лучи и не могли влиять на показания рефрактометра. Призмы рефрактометра смачивались при этом только внешней (водной) фазой.

Смесь углеводорода и мыла механически встряхивалась в течение 30 минут при 20°. Специальные опыты показали, что этого вполне достаточно для достижения равновесия. Внесенный в сосуд мономер расходовался частично на насыщение газового пространства в сосуде и насыщение водной фазы; излишек его эмульгировался. С увеличением количества взятого мономера наступает полное насыщение

водной фазы и коэффициент преломления ее достигает предела (рис. 1). Легко видеть, что дальнейшее прибавление углеводорода, приводящее к образованию все более концентрированных эмульсий, не влечет изменения n_{\max} , что говорит о достоверности метода.

Расчет концентрации растворенного в водной фазе углеводорода v_s (в объемных процентах) производился по формуле:

$$v_s = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_1 - \rho_0} 100,$$

где ρ , ρ_0 и ρ_1 — выражения $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ соответственно для водной фазы эмульсии (n_{\max}), чистого раствора эмульгатора и чистого мономера.

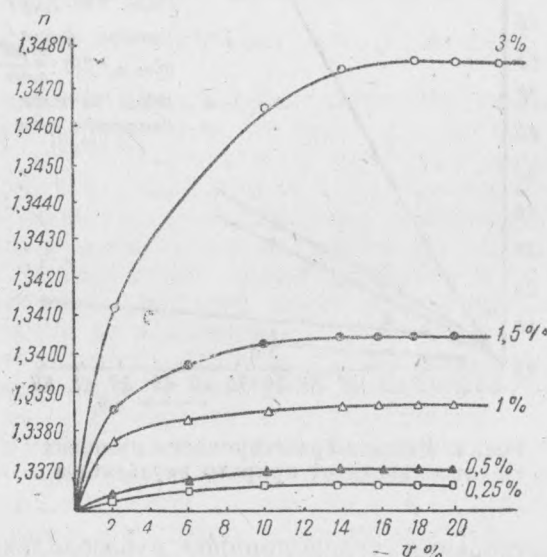


Рис. 1. Кривые насыщения изопреном олеата натрия $c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,16$ г. экв/л

Полученные нами данные позволяют расположить исследованные при различных концентрациях и pH среды щелочные эмульгаторы в следующий ряд по их способности повышать растворимость углеводородов в водной фазе: олеат калия (натрия) > олеат аммония > канифолевое мыло (Na-соль) > некаль (Na-соль бутил α -нафталинсульфокислоты) > казеинат натрия (рис. 2).

Таблица 1

Растворимость различных каучукогенов в растворах олеата калия $c_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 0,32$ г. экв/л

Концентрация мыла в %	v_s		
	стирол	нитрил	изопрен
0,75	0,62	16,2	0,65
1,50	2,2	16,7	3,5
3,00	6,8	17,3	9,0

Таблица 2

Влияние свободного углекислого натрия на растворимость изопрена в водных растворах олеата натрия

Концентрация свободного карбоната натрия г. экв/л	v_s				
	концентрация мыла				
	0,25%	0,50%	1,0%	1,5%	3,0%
0,08	0,45	0,63	0,9	3,22	10,1
0,16	0,68	0,75	1,7	3,0	8,4
0,32	0,50	0,75	1,33	1,55	5,5

Необходимо отметить, что седиментационный анализ получаемых эмульсий показал, что эмульгирующая способность приве-

денных эмульгаторов (кроме казеината) лежит в значительно более узких пределах, чем их гидротропное действие. Такой эмульгатор как некаль давал иногда более тонкие эмульсии, чем олеат натрия, хотя гидротропность его несравненно ниже, чем у олеатов.

Из рис. 2 для изопрена, а также из табл. 1 для других мономеров видно, что гидротропное действие их повышается почти линейно с концентрацией. При этом существенно, что те концентрации эмульгаторов, которые употребляются при полимеризации в эмульсии (3—5%), приводят к переходу значительных количеств мономера в водную фазу (до 10—15%).

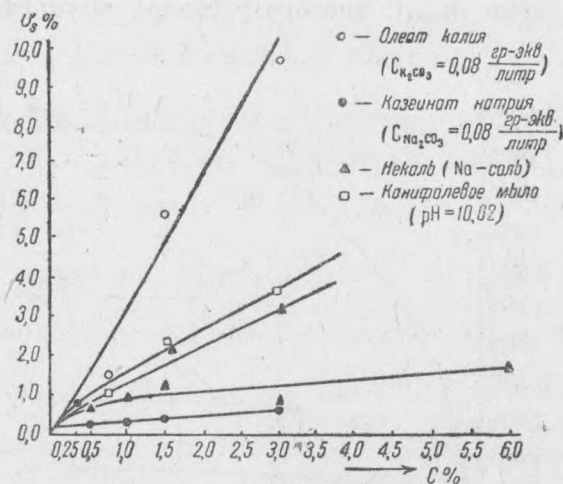


Рис. 2. Изотермы растворимости изопрена в зависимости от природы эмульгатора

Механизм растворения углеводов в разбавленных растворах мыл несомненно носит в большой мере коллоидный характер. В соответствии с современными представлениями о растворах мыл⁽⁵⁾ мы должны себе представлять его таким образом, что углеводород, переходящий в водную фазу, распределяется в ней не молекулярно, а сосредоточивается в основном в мицеллах мыл (в зоне скопления неполярных частей их молекул). Это приводит к тому, что такая растворимость должна зависеть от коллоидного состояния мыла.

Действительно, изменение концентрации электролита (свободного основания) резко меняет гидротропное действие мыла. Это, например, легко видеть из полученных нами данных для олеата натрия и изопрена (табл. 2), pH среды в данном случае менялся изменением содержания свободного углекислого натрия.

Растворимость углеводорода в мыле падает под влиянием свободного основания тем больше, чем выше концентрация мыла.

Лаборатория физической химии
Опытного завода № 743 им. акад. С. В. Лебедева

Поступило
2 VIII 1944

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. Smith, J. Phys. Chim., **36**, 1401, 1672, 2455 (1932). ² П. Ребиндер, Изв. АН СССР, сер. хим., **5**, 639 (1936); K. Pospelova and P. Reh binder, Acta Physicochim. URSS, **16**, 71 (1942); V. Mokiye vski and P. Reh binder, Acta Physicochim. URSS, **13**, 97 (1940). ³ A. S. C. Lawrence, Trans. Far. Soc., **33**, 815 (1937). ⁴ В. В. Семенченко и Т. Н. Иванова, ЖОХ, **5**, 807 (1935); В. В. Семенченко и Е. А. Давидовская, ЖОХ, **4**, 632 (1934). ⁵ G. S. Hartley, Aqueous Solutions of Paraffin Chain Salts, Paris, 1936.