

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

З. Н. МАРКИНА, П. М. ХОМИКОВСКИЙ и член-корреспондент АН СССР
С. С. МЕДВЕДЕВ

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В РАСТВОРАХ ЭМУЛЬГАТОРОВ
ПОД ВЛИЯНИЕМ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА**

В исследованиях А. И. Юрженко (1), а затем и в других работах (2) были развиты представления о том, что эмульсионная полимеризация протекает в водной фазе эмульсии через стадию коллоидного растворения мономеров в растворах эмульгаторов. По этим представлениям, особенности эмульсионной полимеризации (увеличение скорости, малый размер частиц латекса, высокий молекулярный вес полимеров) обусловлены тем, что все элементарные реакции полимеризационного процесса осуществляются в мицеллах эмульгатора, содержащих растворенный мономер.

В наших предыдущих работах (3,4) в области количественного исследования скорости полимеризации в различных частях эмульсионной системы под влиянием водорастворимых перекисей было установлено, что реакция инициирования осуществляется в молекулярном водном растворе (во всяком случае, при полимеризации мономеров, хотя бы в небольшой степени растворимых в воде). Дальнейшие реакции протекают в частицах полимера, которые представляют собой агрегаты молекул, стабилизированные эмульгатором. Особенности реакций в этих частицах связаны с увеличением продолжительности жизни полимерных радикалов вследствие структурообразования и резкого возрастания вязкости в частицах. Необходимым условием для протекания реакции в объеме частиц является способность полимера набухать в собственном мономере.

Можно предположить, что при полимеризации в присутствии перекисей, практически целиком растворимых в мономере (например, перекиси бензоила), полимеризация будет происходить в мицеллах эмульгатора, содержащих мономер и перекись. Выяснению этого вопроса посвящена данная работа.

Коллоидная растворимость перекиси бензоила в растворах мыла. Растворимость определялась встряхиванием перекиси бензоила с раствором мыла (натриевых солей сульфокислот жирного ряда $C_{12} - C_{18}$) в запаянных ампулах в атмосфере азота при 20°. Было показано, что насыщение раствора достигается через 6—9 час. Нерастворившаяся перекись отфильтровывалась, и величина растворимости определялась по весу остатка, а также титрованием раствора (иодометрически). Как видно из табл. 1, растворимость линейно возрастает с увеличением концентрации мыла в растворе *

* Такая же зависимость была найдена К. А. Поспеловой и З. Н. Маркиной (5) для растворимости цианистого винила, метилметакрилата и других органических веществ в растворах мыл.

(количество растворяющейся перекиси на единицу веса мыла постоянно и составляет около 0,3%).

Таблица 1

Растворимость перекиси бензоила	Концентрация мыла в растворе, %					
	1,25	2,5	5,0	10	15	20
$\frac{\text{г перекиси}}{100 \text{ мл раствора мыла}} \cdot 10^3$	3,8	7,5	15	32	48	64
$\frac{\text{г перекиси}}{\text{г мыла}} \cdot 10^3$	3,1	3,0	3,0	3,2	3,2	3,2

П о л и м е р и з а ц и я. Исследовалась скорость полимеризации цианистого винила, метилметакрилата и стирола в растворах мыла различной концентрации, предварительно насыщенных перекисью бензоила (при 20°). Скорость реакции определялась dilatометрически при 60° в атмосфере азота (методика описана в работе (3)). Из табл. 2 видно, что в случае цианистого винила начальные скорости полимеризации увеличиваются с увеличением концентрации мыла от 1,25 до 20%. В случае метилметакрилата и стирола наблюдается значительное уменьшение начальной скорости реакции при повышении концентрации мыла.

Таблица 2

Концентрация мыла в растворе, %	Начальные скорости полимеризации, $\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{мин}} \cdot 10^3$		
	цианистый винил* ($m_0 = 8\%$)	метилметакрилат ($m_0 = 2\%$)	стирол ($m_0 = 1,5\%$)
1,25	0,30	—	—
2,50	0,43	14	—
5,0	0,60	9,5	4,7
10	0,79	—	2,1
15	—	7,6	—
20	1,10	4,0	1,4

* m_0 — начальная концентрация мономера в растворе мыла.

(табл. 1), изменения скорости полимеризации, очевидно, вызваны изменением концентрации мономера в мицеллах. Скорость полимеризации (W_m) мономера, растворенного в мицеллах мыла, определяется соотношением:

$$W_m = K_1 C_m^n V_m$$

(где C_m — концентрация мономера в мицеллах, V_m — объем мицелл и n — порядок реакции по концентрации мономера). Так как $C_m = a_m / V_m$, где a_m — количество мономера, растворенного в мицеллах мыла, то

$$W_m = K_1 a_m^n / V_m^{n-1}. \quad (1)$$

Опыты проводились при постоянном начальном количестве мономера. В зависимости от концентрации мыла в растворе изменяется количество мономера, растворенного в мицеллах (a_m) и в воде (a_{H_2O}), причем

$$a = a_m + a_{H_2O} = \text{const}. \quad (2)$$

Коэффициент распределения мономера между мицеллами мыла и водой*: $K = \frac{a_m}{V_m} / \frac{a_{H_2O}}{V_{H_2O}}$, откуда, используя равенство (2), находим:

$$a_m = \frac{a}{\frac{V - V_m}{V_m} \frac{1}{K} + 1}$$

Вводя значение a_m в уравнение (1), находим:

$$W_m = K_1 \frac{a^n q}{V^{n-1} [1 + (K-1)q]^n} \quad (3)$$

Здесь V — общий объем, $q = V_m / V$.

Начальная скорость полимеризации в зависимости от концентрации мыла проходит через максимум, причем величина этого максимума зависит от величины коэффициента распределения мономера между мицеллами мыла и водой. Величина $q_{\text{макс}}$, найденная из условия $dW_m / dq = 0$, равна:

$$q_{\text{макс}} = \frac{1}{1 - K + n(K-1)} \quad (4)$$

В табл. 3** приведены величины K и $q_{\text{макс}}$.

Таким образом, при полимеризации в растворах мыла начальные скорости полимеризации цианистого винила будут возрастать с увеличением концентрации мыла до 65%, а начальные скорости полимеризации метилметакрилата и стирола будут падать при концентрациях мыла выше 1 и 0,1%, что и наблюдается в наших опытах.

Причина того, что при постоянном содержании мономера в растворах мыл скорость полимеризации в зависимости от концентрации мыла проходит через максимум и положение этого максимума зависит от коэффициента распределения мономера между мицеллами мыла и водой, состоит в следующем. При большей величине K ($K \sim 100$ или больше) практически весь мономер растворен в мицеллах мыла уже при малых концентрациях последнего (около 1%). В этом случае увеличение концентрации мыла, как видно из уравнения (1), вызывает уменьшение скорости полимеризации (при $n > 1$), так как при этом происходит понижение концентрации мономера в мицеллах при постоянной концентрации мономера в водном растворе мыла (повышенные концентрации мыла эквивалентно увеличению реакционного объема). В случае мономеров, растворимость которых характеризуется относительно малой величиной K ($K \sim 1 \div 10$), в широкой области концентраций мыла концентрация мономера в мицеллах возрастает быстрее, чем концентрация мыла в растворе, что и вызывает увеличение скорости полимеризации.

* Коэффициент распределения K вычислялся из величин растворимостей мономеров в растворах мыл и в воде при данной температуре.

** Обычно при полимеризации в присутствии органических перекисей величина n изменяется от 1,5 до 2. При расчете $q_{\text{макс}}$ принято, что $n = 1,5$. Если принять $n = 2$, то $q_{\text{макс}}$ для цианистого винила равно 0,33 и для метилметакрилата 0,0125.

Таблица 3

Мономер	K (при 60°)	$q_{\text{макс}}$
Цианистый винил	4	0,65
Метилметакрилат	80	0,01
Стирол	1500	0,001

Полученные результаты показывают, что в растворах эмульгаторов под влиянием перекисей, растворимых в мономерах, полимеризация протекает в мицеллах мыла, в которых растворены перекись и мономер*. Повидимому, и при полимеризации в эмульсиях в присутствии эмульгаторов — коллоидных электролитов реакция в мицеллах имеет существенное значение. Правда, при эмульсионной полимеризации под влиянием маслорастворимых перекисей полимеризация осуществляется также и в каплях эмульсии. Этот процесс наиболее ясно выражен в том случае, если в качестве эмульгаторов используются белки, растворимые в воде высокополимеры и твердые эмульгаторы (так называемая капельная полимеризация).

Интересно отметить, что влияние концентрации мыла на скорость полимеризации цианистого винила и метилметакрилата в растворах эмульгаторов в присутствии водорастворимых и маслорастворимых перекисей совершенно различно. Как было показано в наших работах (4), в той же области концентрации мыла скорость полимеризации цианистого винила под влиянием водорастворимой перекиси уменьшается с увеличением концентрации мыла, а скорость полимеризации метилметакрилата вначале увеличивается и в области концентраций 1—5% остается постоянной. Это еще раз показывает, что в зависимости от природы перекиси некоторые элементарные реакции полимеризационного процесса протекают в различных местах системы.

Поступило
15 IX 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Юрженко, ЖОХ, 16, 1171 (1946); А. И. Юрженко и С. М. Минц, ДАН, 47, 106 (1945); 55, 339 (1947); А. И. Юрженко и М. Колечкова, ДАН, 47, 354 (1945). ² W. D. Harkins, Journ. Am. Chem. Soc., 69, 1428 (1947); Journ. Polym. Sci., 5, 217 (1950). ³ П. М. Хомиковский и С. С. Медведев, ЖФХ, 22, 1027 (1948). ⁴ П. М. Хомиковский, ДАН, 60, 615 (1948); П. М. Хомиковский, Е. В. Заболотская и С. С. Медведев, Исследования в области высокомолекулярных соединений (доклады к 6-й Конф. по высокомолекулярным соединениям), 1949, стр. 45; Г. В. Ткаченко и П. М. Хомиковский, ДАН, 72, 543 (1950). ⁵ К. А. Поспелова и З. Н. Маркина, Доклады на Всесоюз. конф. по колл. хим., Изд. АН УССР, 1950, стр. 66.

* Если перекись бензоила не растворена предварительно в растворе мыла, а введена в твердом виде или растворена в мономере, то начальные скорости полимеризации не воспроизводимы. Так как насыщение мицелл мыла перекисью происходит медленно, то полимеризация частично происходит на поверхности твердых частиц перекиси (при смешении раствора перекиси в мономере с раствором мыла перекись выпадает в осадок), что и обуславливает невозможность процесса, поскольку скорость реакции зависит от размера частиц перекиси.