

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, стабилизованные 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, перекись 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 встраиванием 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 |
| $\frac{\text{г перекиси}}{100 \text{ мл раствора мыла}} \cdot 10^3 \dots \dots \dots$ | 3,8 | 7,5 | 15 | 32 | 48 | 64 |
| $\frac{\text{г перекиси}}{\text{г мыла}} \cdot 10^3 \dots \dots \dots$ | 3,1 | 3,0 | 3,0 | 3,2 | 3,2 | 3,2 |

Полимеризация. Исследовалась скорость полимеризации цианистого винила, метилметакрилата и стирола в растворах мыла различной концентрации, предварительно насыщенных перекисью бензоила

Таблица 2

| Концен- трация мыла в растворе, % | Начальные скорости полимеризации, $\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{мин}} \cdot 10^3$ | | |
|---|---|---|-----------------------------|
| | цианистый винил * ($m_0 = 8\%$) | метилмета- крилат ($m_0 = 2\%$) | 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:

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

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_{\max} , найденная из условия $dW_m / dq = 0$, равна:

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

В табл. 3** приведены величины K и q_{\max} .

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_{\max} принято, что $n = 1,5$. Если принять $n = 2$, то q_{\max} для цианистого винила равно 0,33 и для метилметакрилата 0,0125.

Таблица 3

| Мономер | K (при 60°) | q_{\max} |
|---------------------------|------------------|------------|
| 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 мыл, 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 мыл 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 высокомол. 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 Всесоюзн. 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 невоспроизводимость процесса, поскольку скорость реакции зависит от размера частиц перекиси.