

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. ЮРЖЕНКО и Н. С. ЦВЕТКОВ

**К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ ИНИЦИАТОРА  
НА СКОРОСТЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ЭМУЛЬСИИ**

*(Представлено академиком П. А. Ребиндером 4 VI 1952)*

В настоящей работе исследовалось влияние концентрации неорганических и органических перекисей на скорость полимеризации стирола в эмульсиях при различных значениях рН водной фазы и концентрации эмульгатора (1-3).

Кинетические опыты проводились в водяном термостате дилатометрическим методом. Постоянство температуры поддерживалось с точностью  $\pm 0,05^\circ$ . Полимеризация велась в запаянных стеклянных сосудах (дилатометрах) в атмосфере азота при пониженном давлении (что способствовало быстрейшему разрушению пены во время отсчетов). С помощью специального приспособления достигалось непрерывное перемешивание реакционной смеси. Соотношение углеводородной и водной фаз было всегда 1:5.

В качестве инициаторов были использованы персульфат калия, перборат натрия, перекись водорода (водорастворимые) и гидроперекись диметилфенилкарбинола (олеорастворимая). Глубина полимеризации изменялась линейно со временем (за исключением индукционного периода, если он был), что давало возможность рассчитывать скорость полимеризации по величине угла наклона прямой (см. рис. 1).

**Экспериментальные данные**

1. Со всеми исследованными нами инициаторами перекисного типа скорость полимеризации стирола вначале растет по мере увеличения концентрации перекиси в полимеризационной смеси, а потом уменьшается. Такой характер зависимости скорости полимеризации  $V_{\text{пол}}$  от концентрации инициатора  $c_{\text{ин}}$  наблюдается при самых различных условиях проведения полимеризации в эмульсии. На рис. 2 показано изменение скорости полимеризации стирола в зависимости от концентрации инициаторов — персульфата калия, перекиси водорода и гидроперекиси диметил-фенилкарбинола. Аналогичное изменение скорости полимеризации наблюдается и в случае применения в качестве инициатора пербората натрия, данные для которого приведены на рис. 4. Все эти данные, а также ряд других, которые в настоящем сообщении не приводятся, позволяют допускать, что появление максимума на  $V_{\text{пол}}(c_{\text{ин}})$  для инициаторов перекисного типа представляет собой явление общее при полимеризации в эмульсии.

2. Положение максимума на кривой  $V_{\text{пол}}(c_{\text{ин}})$  зависит прежде всего от природы инициатора. Интересно отметить наличие связи между термической стойкостью перекиси и положением максимума на кривой скорости полимеризации. В случае малостойких перекисей (перборат

натрия, перекись водорода), легко разлагающихся с выделением кислорода, положение максимума скорости полимеризации смещается в сторону меньших концентраций инициатора. Численное значение скорости полимеризации при оптимальных концентрациях инициаторов (при которых скорость полимеризационного процесса проходит через максимум) выше в случае перекисей термически более устойчивых (персульфат калия, диметилфенилгидроперекись).

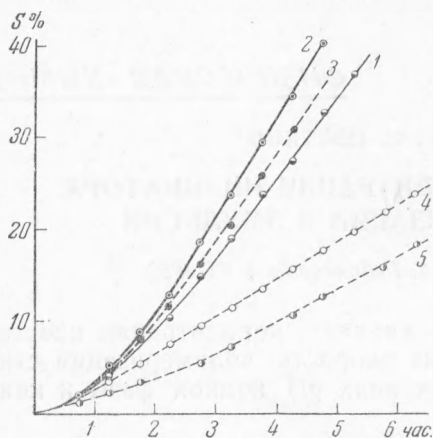


Рис. 1. Зависимость выхода полистирола  $S$  от времени полимеризации при различных концентрациях персульфата калия. Эмульгатор — некаль (0,25%). рН водной фазы 11,3.  $T_{\text{пол}} = 45^\circ$ . Концентрация  $K_2S_2O_8$ : 1— $3,70 \cdot 10^{-3}$  М/л, 2— $7,40 \cdot 10^{-3}$  М/л, 3— $14,80 \cdot 10^{-3}$  М/л, 4— $22,20 \cdot 10^{-3}$  М/л, 5— $29,59 \cdot 10^{-3}$  М/л

смещения максимума наблюдаются и с другими исследованными нами перекисями. При этом следует отметить, что с увеличением кислотности водной фазы скорость полимеризации стирола падает, а максимум становится все более и более размытым. Здесь также наблюдается связь между скоростью разложения перекиси и положением максимума на кривой скорости полимеризации.

Как показал Т. Юрженко (1), скорость разложения персульфата и других перекисей в большой мере зависит от значения рН водной фазы. При увеличении щелочности среды скорость разложения перекиси возрастает. В нашем же случае повышение значения рН приводит к смещению максимума скорости полимеризации в сторону меньших значений концентрации перекиси.

4. Кроме природы инициатора и рН водной фазы, на положение максимума скорости полимеризации оказывает влияние и концентрация эмульгатора. Как видно из рис. 4, максимум смещается в сторону больших концентраций перекисей при увеличении количества эмульгатора в растворе. Опыт показал, что величина этого смещения зависит от природы перекиси. Концентрация эмульгатора оказывает меньшее влияние на смещение максимума при применении

На рис. 4 приведены данные для персульфата калия и пербората натрия. Как видно из этого рисунка, максимум скорости полимеризации в случае пербората натрия наступает при более низкой концентрации инициатора. Численное значение максимальной скорости полимеризации при иницировании перборатом натрия значительно меньше, чем при иницировании персульфатом калия.

3. На положение максимума скорости полимеризации существенное влияние оказывает концентрация ионов водорода в водной фазе эмульсии. С уменьшением значения рН водной фазы максимум скорости полимеризации смещается в сторону больших концентраций инициатора. Такое влияние рН в случае полимеризации стирола в присутствии гидроперекиси диметилфенилкарбинола представлено на рис. 3. Аналогичные

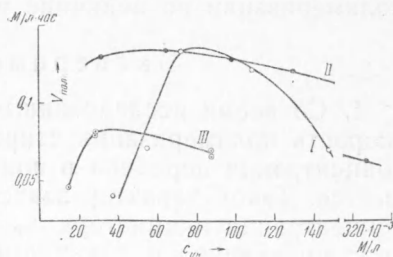


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации стирола от концентрации инициатора. Эмульгатор — некаль (0,5%). I — инициатор —  $K_2S_2O_8$ .  $T_{\text{пол}} = 45^\circ$ , рН 1,8. II — инициатор — диметилфенилгидроперекись (конц. в расчете на масляную фазу).  $T_{\text{пол}} = 55^\circ$ , рН 1,2. III — инициатор —  $H_2O_2$ .  $T_{\text{пол}} = 45^\circ$ , рН 6,6

в качестве инициатора гидроперекиси диметилфенилкарбинола, чем при использовании персульфата калия и других перекисей. Влияние концентрации эмульгатора на положение максимума скорости полимеризации исследовалось нами при различных значениях pH водной фазы. В кислой области, вследствие размытости максимумов, их смещение в этом случае менее резко выражено, чем в щелочной области. Таким образом, при применении более высоких концентраций эмульгатора и малых концентраций инициатора максимум скорости полимеризации может отсутствовать (что имело место в указанных выше работах (2)).

Появление максимумов на кривых  $V_{пол}(c_{ин})$  не нашло объяснения. Нам кажется, что появление таких максимумов необходимо связывать с тем, что в случае эмульсионной полимеризации образование свободных радикалов, инициирующих процесс полимеризации, и рост активных цепей полимера происходят в разных местах полимеризационной системы. Преимущественным местом образования радикалов, возникающих при разложении инициаторов, является молекулярный водный раствор, в то время как рост цепей активных полимеров проходит преимущественно в мицеллах мыла или в возникших на их основе мономерно-полимерных частицах.

Результатом этой специфичности механизма полимеризации в эмульсии является то, что образовавшиеся при распаде инициатора свободные радикалы в истинном водном растворе могут претерпевать двоякое превращение:

1. Свободный радикал может превращаться в неактивную частицу в результате тех или иных взаимодействий с окружающими его частицами (главным образом, в результате взаимодействия с другими свободными радикалами).

2. Свободный радикал может попасть в среду, богатую мономером (в мицеллы мыла, реже в капли эмульсии) и начать рост цепи полимера.

Скорость образования свободных радикалов в водном растворе равна:

$$V_0 = k_0 c_{ин}$$

Скорость расходования свободных радикалов определяется скоростью рекомбинации их в водном растворе  $V_I$  (считаем, что другие возможные способы дезактивации свободных радикалов в данном случае играют малую роль) и скоростью попадания свободных радикалов в мицеллы эмульгатора  $V_{II}$ , где они вызывают протекание полимеризационного процесса:

$$V_I = k_I |R_B|^2, \quad (1)$$

$$V_{II} = k_{II} |R_B| |m|, \quad (2)$$

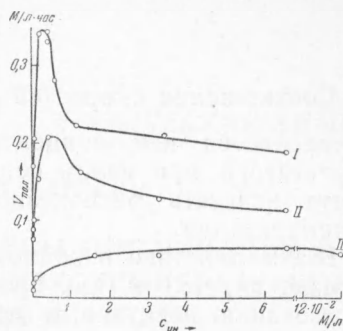


Рис. 3. Влияние pH водной фазы эмульсии на скорость полимеризации стирола. Эмульгатор — некаль (0,5%). Инициатор — диметилфенилгидроперекись (конц. в расчете на масляную фазу).  $T_{пол} = 55^\circ$ . I — pH 11,3, II — pH 6,3, III — pH 1,2

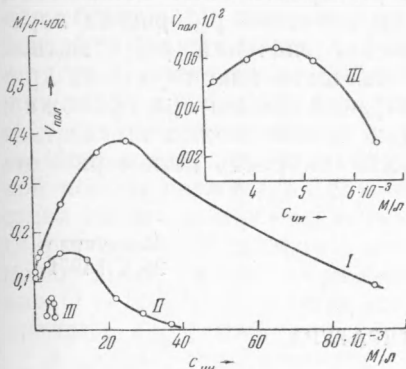


Рис. 4. Влияние концентрации эмульгатора и природы инициатора на скорость полимеризации стирола.  $T_{пол} 45^\circ$ , pH водной фазы 11,3. I — эмульгатор — некаль (0,5%), инициатор —  $K_2S_2O_8$ ; II — эмульгатор — некаль (0,25%), инициатор —  $K_2S_2O_8$ ; III — эмульгатор — некаль (0,5%), инициатор —  $NaBO_3$

лов в данном случае играют малую роль) и скоростью попадания свободных радикалов в мицеллы эмульгатора  $V_{II}$ , где они вызывают протекание полимеризационного процесса:

где  $|R_B|$ ,  $c_{ин}$  и  $|m|$  — соответственно, концентрации свободных радикалов, инициатора и мицелл эмульгатора в водном растворе,  $k_1$ ,  $k_{11}$  — константы скорости. Так как в области концентраций эмульгатора, применяемых при полимеризации в эмульсиях, значение  $|m|$  пропорционально концентрации эмульгатора  $c_{эм}$ , то

$$V_{II} = k_2 |R_B| c_{эм}.$$

Соотношение скоростей  $\frac{V_I}{V_{II}} = \frac{k_1 |R_B|}{k_{11} c_{эм}}$ , т. е. фактически, сопряженно определяется как концентрацией инициатора, так и концентрацией эмульгатора: при малом содержании эмульгатора свободные радикалы будут исчезать бесполезно для реакции инициирования процесса полимеризации.

Взаимодействие в водном растворе радикалов, образовавшихся при распаде перекисей (или продуктов их гидролиза), может приводить к образованию неактивных частиц, способных, однако, при попадании в мицеллы эмульгатора или в мономерно-полимерные частицы обрывать полимерные цепи. При распаде перекисей часто образуется кислород, являющийся, как известно, ингибитором процесса полимеризации. Кроме кислорода, могут возникать альдегиды, фенолы и др., которые могут замедлять полимеризационный процесс. Накопление таких ингибиторов в реакционной системе будет прежде всего определяться концентрацией инициатора; однако оно непосредственно связано и с концентрацией эмульгатора, поскольку отношение  $V_I/V_{II}$  зависит от концентрации инициатора и эмульгатора. Кроме того, накопление ингибирующих веществ зависит от скорости (и, конечно, механизма) распада перекисного инициатора. Чем больше скорость распада инициатора, ведущего к образованию ингибитора, тем раньше наступит подавление скорости полимеризационного процесса. В свою очередь скорость (и отчасти механизм) распада зависит от pH среды: опыт показывает, что в большинстве случаев с увеличением значения pH распад перекисей ускоряется. Таким образом, увеличение значения pH в водной фазе полимеризационной смеси должно смещать максимумы на кривых  $V_{пол}$  ( $c_{ин}$ ) в сторону меньших концентраций инициатора. Возможно, что в некоторых случаях обрыв растущих цепей может вызываться молекулами инициатора, что будет снижать скорость полимеризации при увеличении его концентрации.

Львовский государственный университет  
им. И. Франко

Поступило  
26 VII 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Т. И. Юрженко. Труды 3-й конфер. по высокомолекулярным соединениям, изд. АН СССР, 1948, стр. 103. <sup>2</sup> J. M. Kolthoff, W. J. Dale, J. Am. Chem. Soc., **67**, 1672 (1945); C. C. Price, C. E. Adams, *ibid.*, **67**, 1674 (1945). <sup>3</sup> С. Каменская и С. Медведев, ЖФХ, **14**, 922 (1940).