

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. И. ЮРЖЕНКО и Н. С. ЦВЕТКОВ

**О СОПРЯЖЕННОМ ВЛИЯНИИ ЭМУЛЬГАТОРА И ИНИЦИАТОРА
НА СКОРОСТЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ЭМУЛЬСИИ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 17 III 1953)

Природа и концентрация эмульгатора играют существенную роль при полимеризации непредельных углеводородов в эмульсиях. Как было показано ранее (1, 2), увеличение концентрации эмульгатора в полимеризационной системе ускоряет процесс полимеризации, что связывалось с тем, что этот процесс протекает в основном в водной фазе — в мицеллах эмульгатора и в возникающих на их основе полимерно-мономерных частицах.

Однако, ускорение реакции полимеризации под влиянием эмульгатора наблюдается только до некоторой предельной концентрации мыла; при дальнейшем увеличении концентрации его скорость полимеризации остается практически постоянной (3).

Природа этого явления не выяснена. Далеко не всегда она может быть сведена к лимитированию полимеризационного процесса в эмульсии недостаточным притоком (диффузией) мономера из капель в водную фазу (мицеллы эмульгатора).

Влияние концентрации эмульгатора на скорость полимеризации в эмульсиях необходимо связывать, как нам кажется, с содержанием инициатора и мономера в полимеризационной системе (так как эти три фактора действуют сопряженно).

При избытке мономера скорость полимеризации сопряженно определяется содержанием инициатора и эмульгатора в эмульсии. Это вытекает из следующих рассуждений. В случае водо- и водо-олео-растворимых инициаторов распада их и связанная с ним генерация свободных радикалов происходит в водном растворе. Скорость этого процесса $V_0 = k_0 C_{ин}$.

Образующиеся свободные радикалы могут попадать в мицеллы эмульгатора, насыщенные мономером, и начинать полимеризационный процесс (не исключено, конечно, попадание их в капли мономера, но это явление статистически мало вероятно). Скорость этого процесса иницирования реакции полимеризации $V_I = k_1 \cdot (R_в) \cdot (m)$, где $(R_в)$ и (m) — концентрации свободных радикалов и мицелл эмульгатора в водной фазе. Так как (m) пропорциональна концентрации эмульгатора, т. е. $(m) = a C_{эм}$, то $V_I = k_1' \cdot (R_в) \cdot C_{эм}$.

Свободные радикалы могут также дезактивироваться в водном растворе, главным образом в результате взаимодействия их друг с другом. Скорость этого процесса $V_{II} = k_2 (R_в)^2$. При постоянной скорости полимеризационного процесса $V_0 = V_I + V_{II}$. При этом $(R_в)$ становится постоянной величиной и может быть определена из приведенного соотношения. Для нас существенно подчеркнуть, что $(R_в)$ будет пропорциональна $C_{ин}$ и $C_{эм}$.

Здесь можно указать на два крайних случая.

1. При достаточно больших концентрациях инициатора $C_{ин}$, (когда $(R_B) \gg (m)$) лимитирующим фактором будет концентрация мицелл эмульгатора, т. е. $C_{эм}$. В этом случае V_1 и, следовательно, $V_{пол}$ будут определяться концентрацией эмульгатора: они будут увеличиваться с увеличением $C_{эм}$, что наблюдалось ранее ⁽¹⁾.

2. При малых концентрациях инициатора ($(R_B) \ll (m)$) скорости V_1 и $V_{пол}$ будут определяться концентрацией инициатора и не будут зависеть от концентрации эмульгатора. Это и наблюдалось при достижении предельных скоростей. Таким образом, влияние концентрации эмульгатора будет проявляться в том большем ее диапазоне, чем больше концентрация инициатора. Между этими крайними случаями могут быть, конечно, промежуточные. Концентрация эмульгатора, определяющая V_1 , должна влиять и на молекулярные веса образующихся полимеров.

С целью проверки этих положений была исследована скорость полимеризации стирола и изопрена в эмульсии и молекулярные веса образующихся полимеров в широком диапазоне концентраций эмульгатора в связи с содержанием инициатора в системе. Опыты проводились в запаянных сосудах (дилатометрах) в атмосфере азота при температурах 45 и 55°. Эмульгаторами служили натриевые соли дибтилнафталинсульфоокислоты (некаль), эйкозилбензолсульфоокислоты (сульфанол) и дибтилбензолсульфоокислоты. Растворы эмульгаторов во всех случаях готовились на 0,05 M растворе соды. Инициаторами процесса полимеризации были надсернистый калий и диметилфенилгидроперекись. Соотношение углеводородной и водной фаз было 1 : 5.

Экспериментальные данные

1. Исследование кинетики полимеризации стирола в эмульсии показывает, что величина предельной скорости полимеризации, а также концентрация эмульгатора, при которой она достигается, в большой мере зависит от концентрации инициатора в полимеризационной системе.

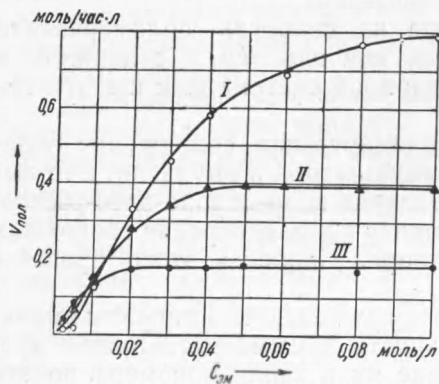


Рис. 1. Влияние концентрации эмульгатора на скорость полимеризации стирола в эмульсии, стабилизированной некалем. Температура полимеризации 45°. I — конц. $K_2S_2O_8$ 0,02 M; II — конц. $K_2S_2O_8$ 0,005 M; III — $K_2S_2O_8$ 0,001 M

На рис. 1 приведены кривые скорости полимеризации стирола в эмульсии при двух различных концентрациях $K_2S_2O_8$, взятого в качестве инициатора при полимеризации стирола в эмульсии, стабилизированной некалем (0,02, 0,005 и 0,001 M). Увеличение содержания $K_2S_2O_8$ в растворе расширяет область концентраций эмульгатора, при которых скорость полимеризации зависит от концентрации эмульгаторов. Скорости полимеризации в случае указанных двух концентраций $K_2S_2O_8$ сближаются по мере уменьшения содержания эмульгатора в полимеризационной смеси. При концентрации некаля приблизительно 0,01 M

и ниже скорости полимеризации стирола в реакционных смесях с большим содержанием инициатора становится ниже скоростей полимеризации в смесях, содержащих меньшее количество инициатора. Аналогичная картина наблюдается и с другими исследованными нами эмульгаторами.

Из ряда работ по кинетике полимеризации непредельных углеводородов (^{4,5}) известно, что скорость полимеризации пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора в полимеризационной системе, т. е. $V_{\text{пол}} = k\sqrt{C_{\text{ин}}}$. Следовательно, для полимеризационных систем с различными концентрациями инициатора при прочих равных условиях $\frac{V_{1\text{ пол}}}{V_{2\text{ пол}}} = \sqrt{\frac{C_{1\text{ ин}}}{C_{2\text{ ин}}}}$.

Исходя из опытных данных, полученных при полимеризации стирола в эмульсии, стабилизированной сульфанолам, при двух различных концентрациях инициатора (0,005 и 0,0025 М К₂С₂О₈, были рассчитаны значения $\frac{V_{1\text{ пол}}}{V_{2\text{ пол}}}$ при различных концентрациях эмульгатора в полимеризационной системе. Результаты расчетов представлены в табл. 1, из которой видно, что значение величины $\frac{V_{1\text{ пол}}}{V_{2\text{ пол}}}$ меняется в зависимости от концентрации эмульгирующего агента. В рассматриваемом случае величина $\sqrt{\frac{C_{1\text{ ин}}}{C_{2\text{ ин}}}}$ должна равняться 1,41. Соотношение $\frac{V_{1\text{ пол}}}{V_{2\text{ пол}}}$ приближается к этой величине только при сравнительно большом содержании эмульгатора в полимеризационной смеси, когда скорость полимеризации достигает значения, постоянного при изменении концентрации эмульгатора. Следовательно, мы приходим к заключению, что зависимость верна только начиная с определенного для данных условий проведения полимеризации значений концентрации эмульгирующего агента.

Таблица 1

Концентр. эмульгатора в М/л	Скорость поли- мериз. V _{1 пол} при конц. иниц. С _{1 ин} 0,005 М/л	Скорость поли- мериз. V _{2 пол} при конц. иниц. С _{2 ин} 0,0025 М/л	Отношение скоростей $\frac{V_{1\text{ пол}}}{V_{2\text{ пол}}}$
0,05	0,266		
0,04	0,264	0,188	1,40
0,03	0,266		
0,02	0,249	0,187	1,33
0,01	0,206	0,165	1,24
0,005	0,179	0,149	1,20
0,0025	0,151	0,136	1,10
0,00125	0,099	0,099	1,00

В области малых концентраций инициатора, когда не все свободные радикалы, образовавшиеся в истинном водном растворе, будут начинать активные цепи полимера, очевидно, будет верно следующее соотношение: $V_{\text{пол}} = k\sqrt{C_{\text{ин}}(1-x)}$, где доля x инициатора, разлагающегося без последующего образования активных полимерных цепей — является функцией концентрации эмульгатора и инициатора. Последнее уравнение не распространяется на те случаи, когда неактивные продукты разложения инициатора принимают участие в реакции обрыва растущих полимерных цепей.

2. Величина предельной скорости полимеризации и концентрации эмульгатора, при которой она достигается, зависят от породы эмульгатора, как это видно из рис. 2.

Влияние природы эмульгатора на предельное значение $V_{\text{пол}}$ необходимо связывать прежде всего с мицеллярным весом $M_{\text{эм}}$ эмульгатора. Чем меньше $M_{\text{эм}}$, тем больше будет (m) при одинаковых $C_{\text{эм}}$ и, следовательно, больше будет $V_1 = k(R_n)(m)$, что имеет место в случае

некаля, $M_{эм}$ для которого наименьший. Кроме того на предельное значение $V_{пол}$ должны оказывать влияние структура мицелл и химическая природа эмульгирующего агента.

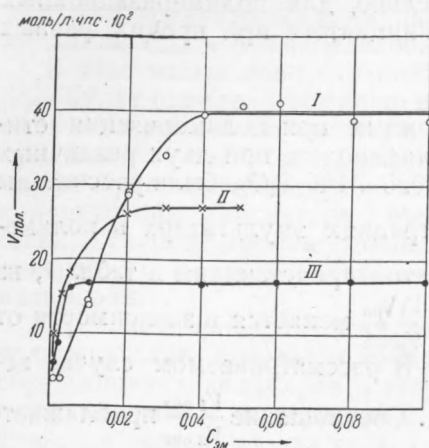


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации стирола от концентрации эмульгатора. Температура полимеризации 45° . Инициатор $K_2S_2O_8$. I — некаль, II — сульфаноил, III — натриевая соль дибутилбензолсульфокислоты

3. Найдено, что $C_{эм}$ оказывает существенное влияние на молекулярный вес эмульсионных полимеров. Молекулярный вес полимеров, полученных с различными эмульгаторами, закономерно возрастает при увеличении концентрации мыла в полимеризационной смеси, т. е. в данном случае увеличение $V_{пол}$ сопровождается возрастанием молекулярного веса полимеров.

Влияние $C_{эм}$ на молекулярный вес полимера $M_{пол}$ становится понятным, если учесть, что с увеличением $C_{эм}$ уменьшается отношение $\frac{C_{ин}}{C_{эм}}$, ведущее к уменьшению концентрации свободных радикалов в мицеллах эмульгатора или мономерно-полимерных частицах. Последнее должно приводить к уменьшению вероятности обрыва цепей (т. е. возрастанию $M_{пол}$). С этим же обстоятельством необходимо связы-

вать влияние $M_{эм}$ на $M_{пол}$ (возрастание $M_{пол}$ при увеличении $M_{эм}$), которое обнаружено в данном исследовании.

Львовский государственный университет
им. И. Франко

Поступило
2 VII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 А. И. Юрженко, ЖОХ, 16, 1171 (1946).
- 2 А. И. Юрженко, М. Ф. Колечкова, ДАН, 47, 354 (1945).
- 3 П. М. Хомиковский, Е. В. Заболотская, С. С. Медведев, Исследования в области высокомолекулярных соединений, изд. АН СССР, 1949, стр. 45.
- 4 С. Каменская, С. Медведев, ЖФХ, 14, 922 (1940).
- 5 J. M. Kolthoff, W. Dale, J. Am. Chem. Soc., 67, 1672 (1945).