

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1959

Том 1

№ 1

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ЭМУЛЬСИЯХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ  
 $\gamma$ -ИЗЛУЧЕНИЯ

Л. П. Межирова, М. К. Яковлева, А. В. Матвеева,  
А. Д. Абкин, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев

В последнее время опубликовано значительное число работ, в которых изучалась полимеризация под влиянием ядерного излучения [1]. Все эти исследования выполнены в условиях полимеризации в массе или в растворах мономеров.

Радиационной полимеризации в эмульсиях посвящена только одна работа [2]. Между тем применение излучения для инициирования эмульсионной полимеризации позволяет выяснить некоторые особенности этого вида получения полимеров и, кроме того, может представить практический интерес.

В настоящей работе исследована полимеризация стирола и метилметакрилата в эмульсиях, стабилизованных эмульгаторами: натриевой солью лауриновой кислоты, МК (смесь натриевых солей сульфокислот жирного ряда среднего состава  $C_{15}H_{31}SO_3Na$ ), некалем (натриевой солью дигутилнафталинсульфокислоты) и бромистым цетилпиридинием. Для сравнения была проведена полимеризация тех же мономеров в массе. Облучение проводили на установке Физико-химического института им. Л. Я. Карпова [3]. Источником  $\gamma$ -излучения служил  $Co^{60}$  (400 г-экв радия). Опыты выполнены в дилатометре, показанном на рис. 1 и скорость полимеризации определяли по уменьшению объема системы. Перемешивание эмульсии осуществлялось магнитной мешалкой, термостатирование — подачей в рубашку воды из ультратермостата.

Мономер и раствор эмульгатора освобождали от растворенного воздуха замораживанием и оттаиванием в вакууме и переводили в припаянный к установке дилатометр без соприкосновения с воздухом. Полимеризацию проводили при соотношении углеводородной и водной фаз 1:3 (по весу) и концентрации эмульгаторов 3% (от воды) в интервале температур от 25 до 87°. Поглощенную энергию определяли в тех же дилатометрах по окислению соли Мора в 0,8 N растворе серной кислоты, насыщенным воздухом. Интенсивность облучения составляла  $4 \cdot 10^{18}$  эв/л.сек. Полученный латекс коагулировали и полимер переосаждали из толуола метиловым спиртом.

Среднюю длину молекулярных цепей ( $P$ ) вычисляли из данных вискозиметрических измерений. Для полистирола (в толуоле) [4]  $[\eta] = 1,23 \cdot 10^{-4}$  ( $104 P_1^{0,72}$ ). Так как это уравнение получено для фракционированных полимеров, то приведенные в таблицах величины среднечисленной

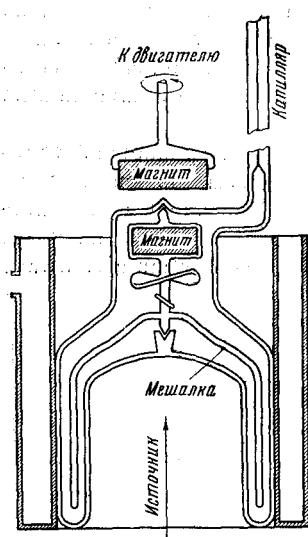


Рис. 1. Дилатометр

степени полимеризации ( $P$ ) нефракционированных полимеров находили из соотношения [5]:

$$\frac{P}{P_1} = 2 \left[ \frac{2}{(a+2)(a+1)\Gamma(a+1)} \right]^{1/a} = 0,765 \text{ при } a = 0,72.$$

Для нефракционированного полиметилметакрилата (в хлороформе) [6]

$$[\eta] = 2,52 \cdot 10^{-3} P^{0,80}.$$

Полимеризация стирола в эмульсиях протекает с постоянной скоростью до превращения, равного 50—60% (рис. 2). Начальная скорость процесса в эмульсии больше, чем в массе, в 100—300 раз (см. табл. 1). По влиянию на общую скорость полимеризации эмульгаторы располагаются в ряд: натриевая соль лауриновой кислоты (0,8 г полимера на 100 мл раствора мыла сек.), эмульгатор МК (0,6), некаль и бромистый петиляпидиний (0,2). Величина  $P$  эмульсионных полимеров примерно в 10 раз больше, чем полимеров, полученных в массе. Скорости эмульсионной полимеризации в интервале температур 25—87° и средние молекулярные веса образующихся полимеров практически одинаковы.

Исследован ход процесса во времени с различными эмульгаторами после выключения источника. Облучение прекращали при достижении степени превращения, равной 15—60%. Из рис. 2 видно, что после вы-

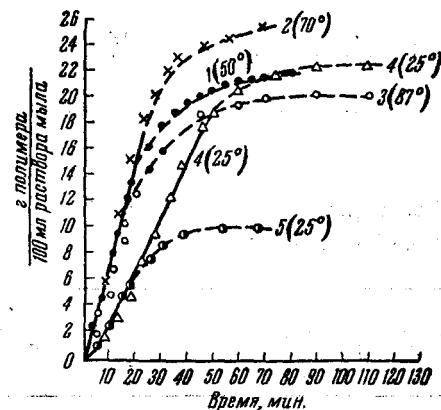


Рис. 2. Полимеризация стирола в эмульсии.

Кривые 1—3 — эмульгатор — натриевая соль лауриновой кислоты; кривые 4 и 5 — эмульгатор МК; — облучение; — — полимеризация без облучения

### Полимеризация стирола под влиянием $\gamma$ -излучения

Интенсивность облучения  $4 \cdot 10^{18}$  эв/л·сек

Условия полимеризации	Температура, °С	Концентрация мономера ( $C$ ), моль/л	Начальная скорость полимеризации $V \cdot 10^4$ , моль/л·сек	Общая энергия активации Е общ., ккал/моль	$[\eta]$	Средняя длина молекулярных цепей $P \cdot 10^4$	$V_{\text{ин}} = \frac{V}{P}$	$K_p = \frac{V}{F_{\text{обр}}}$
В массе	25	8,66	0,88	$4,8 \pm 0,3$	—	—	—	—
	40	8,56	1,35		0,8	0,14	$10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-2}$
	70	8,29	2,54		1,0	0,20		
В эмульсии, эмульгатор МК (3% от воды); соотношение фаз «монарх»:вода» = 1:3	25	0,57 <sup>1</sup>	0,8 <sup>2</sup> 2,2 <sup>3</sup>		4,5	1,65		
	50	0,57	1,0 2,6		4,6	1,73		
	70	0,57	1,0 2,6	$1 \pm 1$	4,4	1,57	$10^{-6}$	
	87	0,57	1,0 2,6		4,3	1,50		
То же, эмульгатор натриевая соль лауриновой кислоты (3%)	50	1,24	1,6 4,1	0	4,0	1,47		
	70	1,24	1,7 4,2	0	4,0	1,47	$10^{-6}$	
	87	1,24	1,2 2,8		4,2	1,0		

Цифры с обозначениями <sup>1,2,3</sup> и далее означают соответственно: <sup>1</sup> концентрацию мономера в мицеллах ( $C$ ) моль/л; <sup>2</sup> начальную скорость полимеризации  $V_1 \cdot 10^2$  г полимера на 100 мл р-ра мыла·сек; <sup>3</sup> начальную скорость полимеризации  $V_2 \cdot 10^2$  моль на л (мыло + стирол)·сек.

ключения источника излучения образуется значительное количество полимера (15—20% от исходного количества мономера); полимеризация после выключения источника продолжается в течение 60—65 мин.

Скорость полимеризации метилметакрилата в эмульсии также возрастает в 100—200 раз по сравнению с полимеризацией в массе и величина  $P$  увеличивается в 5 раз (см. табл. 2) и в течение 12 мин. при комнатной температуре достигается глубина превращения, равная 73%.

Полученные результаты показывают, что при эмульсионной полимеризации под влиянием  $\gamma$ -излучения наблюдается приблизительно такое же увеличение скорости процесса и величины  $P$  (по сравнению с полимеризацией в массе), как и в присутствии перекисей и азосоединений.

Таблица 2

**Полимеризация метилметакрилата в массе и в эмульсии под влиянием  $\lambda$ -излучения**  
Эмульгатор МК — 3% (от воды), соотношение фаз «мономер:вода» = 1:3, интенсивность  $4 \cdot 10^{18}$  эв/л·сек

Условия полимеризации	Температура, °C	Общее время полимеризации, мин.	Выход полимера, %	Начальная скорость полимеризации, %/мин.	[η] 100 мл г	$P \cdot 10^3$
В массе	25	125	12,2	0,11	—	—
	50	80	10,3	0,15	1,35	2,63
	70	68	10,5	0,18	—	—
В эмульсии	25	12	72,0	13,8	—	—
	50	12	73,0	13,8	5,0	13,2

Характерными особенностями эмульсионной полимеризации под влиянием  $\gamma$ -излучения являются:

1. Независимость общей скорости от температуры ( $E_{\text{общ}}$  составляет не более 1 ккал/моль).

2. Образование значительных количеств полимера после выключения источника излучения.

Было показано [7], что при эмульсионной полимеризации стирола под влиянием «вещественных» инициаторов величина  $E_{\text{общ}}$  лежит в пределах 10—17 ккал/моль, что на 4—11 ккал меньше, чем при полимеризации в гомогенных системах. Это обусловлено уменьшением энергии активации инициирования ( $E_{\text{ин}}$ ) и увеличением энергии активации обрыва ( $E_{\text{обр}}$ ) в условиях эмульсионной полимеризации.

На глубоких стадиях фотополимеризации стирола в массе также наблюдается уменьшение  $E_{\text{общ}}$  на 2—4 ккал по сравнению с начальной стадией [8]. При содержании полимера в мономере, равном 40%, отвечающем его концентрации в полимерно-мономерных частицах в случае эмульсионной полимеризации стирола [9],  $E_{\text{общ}}$  понижена на 2 ккал, что полностью обусловлено увеличением  $E_{\text{обр}}$ . По-видимому, при глубокой полимеризации  $E_{\text{обр}}$  определяется энергией активации взаимной диффузии полимерных радикалов в вязкой среде. В литературе нет данных об энергии активации диффузии,  $E_{\text{диф}}$ , полимеров в вязкой среде, но энергия активации вязкого течения полистирола в концентрированных растворах (40—60%), близкая к  $E_{\text{диф}}$ , лежит в пределах 6—12 ккал/моль [10].  $E_{\text{диф}}$  низкомолекулярных веществ в твердые полимеры составляет 9—12 ккал/моль.

Так как  $E_{\text{ин}}$  под действием  $\gamma$ -излучения равна нулю, и для стирола  $E_p \sim 6$  ккал/моль, то при полимеризации в эмульсии, если принять, что обрыв происходит при взаимодействии двух полимерных радикалов,  $E_{\text{обр}} \sim 12$  ккал/моль, что, по-видимому, соответствует  $E_{\text{диф}}$  в концентрированных растворах полимеров.

Так же как и на глубоких стадиях полимеризации в массе,  $K_{обр}$  при полимеризации в эмульсии значительно ниже, чем в маловязких средах. Так, для стирола в массе  $K_{обр}$  при 40% -ном превращении в 10<sup>3</sup> раз меньше по сравнению с  $K_{обр}$  в начале процесса [8]. Из табл. 1 видно, что отношение  $K_p/K_{обр}^{1/2}$ , вычисленное из начальных скоростей полимеризации в массе и величин  $P$ , в соответствии с литературными данными [11, 12] при 40° составляет  $1 \cdot 10^{-2}$  и  $K_{обр}$  равна  $7 \cdot 10^6$  (константа роста ( $K_p$ ) принята равной [11],  $1,44 \cdot 10^6 \times e^{-E_{300}/RT}$ ). Величина  $K_{обр}$  при полимеризации в эмульсии в условиях наших опытов, также вычисленная из значений скорости процесса и величин  $P$ , лежит в пределах  $10^1 - 10^3$ .

Малая скорость реакции обрыва цепей и, соответственно, большая продолжительность жизни полимерных радикалов при полимеризации в эмульсии является, по-видимому, причиной образования полимера после выключения источника излучения. Возможно также, что полимеризация после вывода источника вызывается перекисью водорода, образующейся при радиолизе воды.

Скорость полимеризации в эмульсии под действием излучения, по сравнению с процессом в массе, увеличивается также вследствие повышения скорости инициирования. Это обусловлено тем, что в случае полимеризации в массе инициирующие радикалы возникают из молекул мономера, тогда как при полимеризации в водной эмульсии такие радикалы образуются также в результате радиолиза воды (Н- и OH-радикалы) и, возможно, молекул эмульгатора. Из табл. 1 видно, что скорость инициирования при полимеризации стирола в массе составляет величину порядка  $10^{-8}$ , а в эмульсии —  $10^{-6}$ . В случае полимеризации в эмульсии на образование 1 г полистирола расходуется  $5 \cdot 10^{19}$  эв и на каждые 100 эв поглощенной энергии реагирует  $10^4$  молекул мономера, тогда как при полимеризации в массе эти величины соответственно равны  $5 \cdot 10^{21}$  и  $10^2$  молекул.

### Выводы

Показано, что при полимеризации стирола в эмульсиях, стабилизованных мылами, под влиянием  $\gamma$ -излучения наблюдаются следующие особенности.

1. Независимость общей скорости полимеризации от температуры.
2. Образование значительных количеств полимера после выключения источника излучения.

В работе рассмотрены возможные причины этих явлений.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
13 XII 1958

### ЛИТЕРАТУРА

1. E. Collinson, A. Swallow, Chem. Revs., 56, 471, 1956; A. Sharigo, Ind. Plast. Mod., 8, 67, 1956.
2. D. Ballantine, Atomic Energy Commission Report BLN-294, 1954. Цит. по Nuclear Science Abstracts, 8, 697, 1954.
3. А. Х. Брегер, В. А. Белынский, С. Д. Прокудин, Атомная энергия, № 4, 131, 1956.
4. G. Meyerhoff, Z. phys. Chemie, N. F., 4, 335, 1955.
5. C. Overberger, P. Fram, T. Alfrey, J. Polymer Sci., 6, 543, 1951; X. C. Багдасарьян, Усп. химии, 17, 316, 1948; ЖФХ, 21, 25, 1947; 22, 10, 1172, 1948.
6. B. Baysal, A. Tobolsky, J. Polymer Sci., 9, 171, 1952.

\* Из табл. 1 видно, что  $E$  полимеризации стирола в массе под действием  $\gamma$ -излучения составляет величину, близкую к опубликованным величинам  $E_{рост} - \frac{1}{2}E_{обр}$  для этого мономера [11].

7. П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, Труды III конф. по коллоидной химии. Изд. АН СССР, 1956, стр. 440; Тезисы докладов на IX конф. по высокомолекулярным соединениям, М., 1957, стр. 7.
8. S. Fuji, Bull. chem. Soc. Japan, 27, 216, 1954.
9. M. Morton, S. Kaiserman, M. Altier, J. Coll. Sci., 9, 300, 1954.
10. R. Spenser, J. Williams, J. Coll. Sci., 2, 117, 1947; R. Spenser, R. Dillon, там же, 4, 241, 1949.
11. H. Melville, G. Burnett, J. Polymer Sci., 13, 417, 1954; G. Burnett, Trans. Far. Soc., 46, 772, 1950; D. Ballantine, P. Colombo, A. Glines, B. Manowitz, Nucl. Eng., Part 1, Symp. Ser., 50, 267, 1954.
12. Т. С. Никитина, Х. С. Багдасарьян, Сб. работ по радиационной химии. Изд. АН СССР, 1955, стр. 186.

## EMULSION POLYMERIZATION UNDER THE ACTION OF $\gamma$ -RADIATION

*A. P. Mezhirova, M. K. Yakovleva, A. V. Matveeva, A. D. Abkin,  
P. M. Khomikovskii, S. S. Medvedev*

### S u m m a r y

The rate of polymerization of styrene and methylmethacrylate under the action of  $\gamma$ -radiation is 2 orders higher and the molecular weights of the polymers are by an order higher than bulk polymerization under the same conditions. The effect is due to the increase in rate of initiation (initiation by H and OH radicals) and to a decrease in rate of the chain termination reaction in the viscous medium of polymer - monomer particles. Specific features of emulsion polymerization under the action of  $\gamma$ -radiation are also: 1) The temperature independence of the over-all rate of the reaction (over the range 25—87° C) and 2) the formation of considerable quantities of polymer after shutting off the radiation source.