

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

1968

№ 3

УДК 66.095.26:678.746

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА НА «ЖИВЫХ» МОЛЕКУЛАХ В ЭМУЛЬСИИ \*

*В. И. Луховицкий, В. В. Поликарпов, А. М. Лебедева,  
Р. М. Лагучева, В. Л. Карпов*

В 1936 г. была показана возможность осуществления ионной полимеризации на «живых» молекулах [1]. Это позволило получить моно-дисперсные полимеры, а также оказалось более удобным для изучения реакций роста и передачи цепи при ионной полимеризации. Известны попытки осуществления радикальной полимеризации на живых молекулах в эмульсионных системах. Основанием для таких попыток явились представления, развитые Харкинсом [2] и Смитом и Эвартом [3], о том, что мицеллы, а затем и полимерно-мономерные частицы, образующиеся в процессе эмульсионной полимеризации, являются своеобразными «ловушками» радикалов, и, следовательно, между свободными радикалами, находящимися в отдельных латексных частицах, не должно быть взаимодействия. Поэтому можно ожидать, что при прекращении инициирования уже имеющиеся радикалы могут существовать неопределенно долгое время, что дает возможность осуществить полимеризацию на живых молекулах. Резкое прекращение инициирования возможно лишь при применении невещественных инициаторов полимеризации (ионизирующее и УФ-излучение, термическое инициирование и др.). Бьянки, Прайс и Цимм [4] предложили способ получения полимера с узким молекулярновесовым распределением путем импульсного инициирующего воздействия, осуществляемого включением и выключением источника УФ-излучения. Время роста полимерной молекулы, и соответственно степень полимеризации, должны определяться интервалами времени между двумя включениями источника УФ-излучения. Если облучение проводить через равные промежутки времени, то полимер должен обладать узким молекулярновесовым распределением.

Однако Шульцем и Роматовским [5] не была подтверждена возможность получения полимера с узким молекулярновесовым распределением. Ими было показано, что при импульсном инициировании эмульсионной полимеризации стирола УФ-излучением образуется полимер с широким молекулярновесовым распределением. На основании полученных данных авторы пришли к выводу, что осуществление полимеризации на живых молекулах в эмульсии невозможно, так как радикалы покидают полимерно-мономерную частицу в результате реакции передачи через мономер с последующей диффузией в водную фазу. Затем происходит либо бимолекулярный обрыв в воде, либо проникновение радикала в новую полимерно-мономерную частицу, вызывающее обрыв цепи в случае «живой» латексной частицы, или образование новой растущей полимерной молекулы в

\* 1-е сообщение из серии «Радиационноинициированная эмульсионная полимеризация виниловых мономеров».

«мертвой» частице. Таким образом, выход радикала из частицы приводит к прекращению реакции полимеризации. Было определено время жизни радикала (полупериод жизни), равное 400 сек.

В ряде работ по  $\gamma$ -инициированной эмульсионной полимеризации было замечено, что после прекращения облучения полимеризация имела место еще некоторое время. Так, Межировой и др. [6] указывалось, что полимеризация после выключения источника продолжалась в течение 60—65 мин. с постепенным замедлением, причем количество образующегося за это время полимера составляло 15—20%.

Хюммель и Лей [7, 8] в опытах с прерывистым облучением наблюдали резкое снижение скорости эмульсионной полимеризации при выключении источника и возрастание ее до прежней величины при возобновлении облучения. Падение скорости в этом случае объяснялось, как и в работе [5], выходом радикалов в объем за счет реакции передачи через мономер. Такое объяснение по существу означает, что латексную частицу нельзя рассматривать как изолированную систему.

Спад скорости легко может быть объяснен, если исходить из теории Медведева [9], в основе которой лежит отказ от принципа дискретности полимерных частиц.

С другой стороны, имеются данные Аллена [10], согласно которым прививка винилацетата на предварительно облученный латекс проходит до глубоких степеней превращения.

Следует отметить, что из кинетических кривых, приведенных в статье Ляя и др. [8], не следует, что после прекращения облучения скорость полимеризации стирола, этилакрилата и других мономеров уменьшается до нуля, а в случае метилметакрилата видно, что после резкого падения скорости полимеризации ( $\sim$  в 7 раз), она приобретает постоянное значение. Попытка объяснить наблюдавшееся в этом случае постоянство скорости либо инициированием вследствие плохой защиты источника (мощность дозы-0,15 р/час), либо термическим инициированием представляется малоубедительной.

Согласно полученным нами предварительным данным [11] при эмульсионной полимеризации стирола, инициированной  $\gamma$ -излучением, наблюдалось резкое падение скорости после выключения источника, сопровождавшееся уменьшением числа латексных частиц; затем понижение скорости прекращалось, и процесс пост-полимеризации описывался кинетической кривой, аналогичной наблюдаваемой при химически инициированной эмульсионной полимеризации. Пост-полимеризация протекала до полного исчерпания мономера, после чего в системе оставались свободные радикалы, способные инициировать полимеризацию при добавлении свежей порции мономера.

В настоящей статье более детально излагаются результаты, полученные при изучении пост-полимеризации стирола.

### Экспериментальная часть

Стирол применяли высокой чистоты; ингибитор в нем отсутствовал. Хроматографический анализ показал наличие в стироле лишь 0,2% этилбензола. Перед опытом стирол подвергали дополнительной очистке общепринятым способом.

Лауриновая кислота фирмы Gei Lawson (London) с содержанием основного продукта не менее 99%. Иодное число 0,05.

Едкое кали — ч. д. а., персульфат аммония — ч. д. а., азотнокислое серебро — ч. д. а., толуол — ч. д. а., метанол — ч.

Методика эксперимента. Полимеризацию проводили в стеклянных запаянных ампулах. Эмульгатор (лаурат калия, концентрация от 1 до 5%) готовили в виде водного раствора нужной концентрации при температуре, близкой к 100°, взаимодействием стехиометрических количеств лауриновой кислоты и едкого кали. Полученный раствор хранили не более нескольких дней в сосуде с притертой пробкой.

Ампулы с эмульсией (объемное отношение мономер : водная фаза = 1 : 4) обезгаживали трехкратным замораживанием и размораживанием в вакууме при остаточном давлении  $1 \cdot 10^{-2}$  мм и запаивали. До начала опыта ампулы хранили в жидким азоте, перед облучением ампулы размораживали и в течение 20—30 мин. термостатировали

при непрерывном встряхивании на механической мешалке. Облучение проводили на источнике  $\text{Co}^{60}$ . Время облучения варьировалось от нескольких секунд до нескольких десятков минут. После выключения источника ампулы удаляли из зоны облучения и выдерживали различные интервалы времени. Во время облучения и в течение всего периода времени после облучения, вплоть до вскрытия ампул, проводили непрерывное перемешивание. Все опыты выполнены при  $21-23^\circ$ . Полимеризацию прекращали впусканiem в ампулу кислорода и одновременной коагуляцией полимера либо метанолом, либо замораживанием и оттаиванием. Выпавший осадок полимера промывали от неизрасгированного мономера и эмульгатора спиртом и горячей водой, а затем высушивали в вакууме до постоянного веса. По полученным данным строили кинетические кривые. Скорости пост-полимеризации, определенные по кинетическим кривым, отличались для параллельных опытов не более, чем на 15%. Для

Таблица 1  
Пост-полимеризация стирола

Концентрация эмульгатора, %	Вид инициирования	Время полимеризации под пучком, мин.	Интенсивность облучения, р/сек · мл	Время пост-полимеризации, мин.	Конверсия, %	Мол. вес (средневязкостный)
2	$\gamma$ -Излучение	1,5	100	4 24 60 90 180 240 240 (без облучения)	14,2 26,2 35,4 44,5 52,0 57,0 — 1,2	
2	То же	0,5	130	3 40 60 120 180 3 1020 5	5,6 27,8 34,2 42,0 46,4 12,3 96,0 45,0	
2	» »	1	100	1200 3 10 15 25 40 70 120	45,0 99,0 25,7 53,0 65,0 75,5 82,5 82,3 87,0	$2,8 \cdot 10^7$
2	» »	7	30	3 5 1200 5	1,5 $\cdot 10^7$	
5	» »	1	200	3 10 15 25 40 70 120 0 150 390	25,7 53,0 65,0 75,5 82,5 82,3 87,0 следы 14,0 43,7	
3,5	Электрохимическое	150*	Сила тока 1,1 ma			$2,6 \cdot 10^7$ $2,8 \cdot 10^7$ $4,0 \cdot 10^7$

\* Продолжительность полимеризации.

большинства образцов определяли характеристическую вязкость в толуоле при  $25^\circ$ , из которой затем рассчитывали средневязкостный молекулярный вес по формуле [12]:

$$[\eta] = 1,7 \cdot 10^{-4} M^{0,69}, \quad (1)$$

где  $[\eta]$  — характеристическая вязкость,  $M$  — средневязкостный молекулярный вес.

В некоторых случаях молекулярный вес определялся методом светорассеяния на фотогениодиффузометре Sofica. Так как молекулярные веса, полученные для пересажденного и непересажденного полистирола, хорошо совпадали между собой, дальнейшие определения молекулярных весов по характеристической вязкости проводили для непересажденного полимера.

Некоторые образцы полистирола фракционировали дробным осаждением метанолом из раствора в толуоле.

### Экспериментальные результаты и обсуждение

Для изучения кинетики эмульсионной пост-полимеризации, нами был выбран стирол, поскольку зависимости, наблюдавшиеся рядом авторов для этого мономера, хорошо соответствуют закономерностям, предсказанным теорией эмульсионной полимеризации Смита — Эварта.

Опыты проводили по методике, описанной выше. К моменту выключения источника конверсия достигала обычно 3—15%. Во всех случаях после прекращения облучения наблюдалось резкое падение скорости до некоторой определенной величины, после чего полимеризация продолжалась с заметной скоростью до 100%-ной конверсии (табл. 1).

Результаты, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о том, что после выключения источника имеет место полимеризация стирола, достигающая больших глубин превращения (100% через 16—20 час.).

На рис. 1 приведены кинетические кривые эмульсионной пост-полимеризации стирола, а также полимеризации стирола, инициированной окисли-

тельно-восстановительной системой  $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{AgNO}_3]$  и  $\gamma$ -излучением. Общий вид кривой пост-полимеризации аналогичен виду обычной кинетической кривой эмульсионной полимеризации после достижения нулевого поряд-

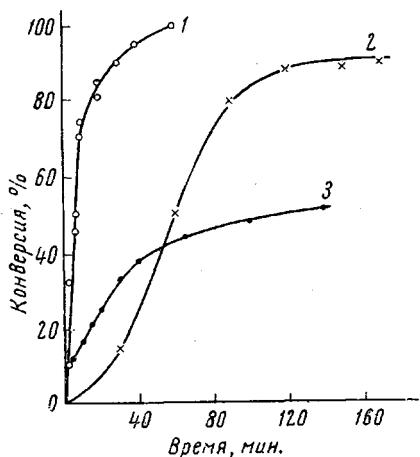


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые эмульсионной полимеризации стирола (эмulsигатор — 2% лаурата калия)

1 — радиационная полимеризация, 2 — химически инициированная полимеризация, 3 — пост-полимеризация

Рис. 2. Зависимость молекулярного веса полистирола, полученного пост-полимеризацией, от степени конверсии

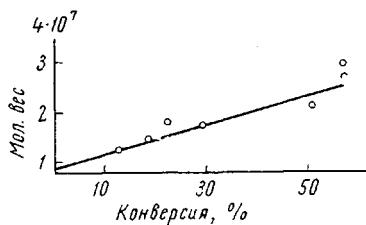


Рис. 2

ка реакции. Также имеется линейный участок с постоянной скоростью полимеризации, а затем резкое замедление реакции (после 40—50%-ной конверсии), которое объясняется исчерпанием свободного мономера и невозможностью появления в частице более одного радикала вследствие отсутствия инициирования.

Из рис. 1 видно, что скорости пост-полимеризации и химически инициированной полимеризации близки, а скорость радиационноинициированной эмульсионной полимеризации уже при незначительной степени конверсии намного превосходит скорость пост-полимеризации (~ в 10 раз), и при выключении источника имеет место резкое падение скорости полимеризации. (Для сравнения брались скорости на линейных участках кинетических кривых.)

Количество свободных радикалов, оставшихся в системе через несколько минут после прекращения  $\gamma$ -облучения, сохраняется практически неизменным в течение всего процесса пост-полимеризации. Об этом свидетельствует следующий опыт.

К 10%-ному латексу полистирола, полученному пост-полимеризацией в 2%-ном растворе эмульгатора, через сутки после выключения источника, т. е. когда была достигнута 100%-ная конверсия (табл. 1), добавляли новую порцию стирола (в вакууме) из расчета получения 20%-ного латекса. Через 6 час. после добавления свежей порции стирола полимеризацию прекращали. По весу выделенного полимера было найдено, что полимеризация

прошла на 87,5% по отношению к общему количеству стирола или на 75% по отношению к добавленному стиролу.

Из этого опыта можно сделать вывод, что через сутки после прекращения облучения (т. е. после исчерпания всего мономера) радикалы в латексных частицах были еще живы, и их число практически не изменилось, так как полимеризация добавленной порции стирола прошла с прежней скоростью.

На рис. 2 приведены значения молекулярных весов в зависимости от глубины пост-полимеризации. Линейность зависимости молекулярного веса от величины конверсии также свидетельствует о полимеризации на живых молекулах, причем число расщущих цепей в процессе пост-полимеризации остается постоянным.

Приведенную в экспериментальной части формулу для определения молекулярного веса полистирола применяли для расчета молекулярного веса полистирола менее  $10 \cdot 10^6$ . С целью проверки применимости этой формулы к полимерам с более высокими молекулярными весами, для нескольких образцов полистирола молекулярный вес был определен методом светорассеяния в растворе в циклогексане при  $34,5 - 35^\circ$  ( $\theta$ -точка).

Как видно из результатов, приведенных в табл. 2, указанная выше формула хорошо описывает зависимость характеристической вязкости полистирола в толуоле от молекулярных весов в интервале  $1 \cdot 10^7 - 4 \cdot 10^7$ .

Три образца полистирола, полученные при пост-полимеризации, были подвергнуты фракционированию дробным осаждением метанолом из раствора в толуоле. Более 85% от взятого полимера выпадало в виде одной узкой фракции.

Полимеризацию на живых молекулах в эмульсии можно вызвать любым кратковременным инициирующим воздействием. В табл. 1 приведены данные о пост-полимеризации стирола, инициированной электрохимически в катодной области электролизера. В этом случае также достигается высокая степень конверсии (45%) и большие величины молекулярных весов.

При сравнении электрохимически инициированной пост-полимеризации с  $\gamma$ -инициированной пост-полимеризацией (табл. 1) видно, что скорость в случае электрохимического инициирования ниже, что связано, как будет показано в следующем сообщении, с образованием большего количества полимерно-мономерных частиц при инициировании ионизирующим излучением.

Авторы благодарят Н. М. Больбита за определение молекулярных весов полистирола методом светорассеяния.

## Выводы

1. Показана возможность осуществления радикальной полимеризации на «живых» молекулах в эмульсии путем кратковременного инициирующего воздействия.

2. Полученные нами данные подтверждают основные положения теории эмульсионной полимеризации Смита — Эварта об отсутствии взаимодействия между радикалами, находящимися в отдельных латексных частицах, и о невозможности заметной диффузии радикалов в объем.

Поступила в редакцию  
9 VI 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Trans. Faraday Soc., **32**, 286, 1936.
2. W. D. Harkins, J. Amer. Chem. Soc., **69**, 1428, 1947.
3. W. V. Smith, R. H. Ewart, J. Chem. Phys., **16**, 592, 1948.
4. J. P. Banchi, E. P. Price, B. H. Zimm, J. Polymer Sci., **25**, 27, 1957.
5. G. M. Schulz, J. Romatowski, Makromolek. Chem., **85**, 195, 227, 1965.
6. Л. П. Межирова, М. К. Яковлева, А. В. Матвеева, А. Д. Абкин, П. М. Хомиковский, Высокомолек. соед., **1**, 68, 1959.
7. D. Himmel, G. Ley, C. Schneider, Advances, Chem. Series, **34**, 60, 1962.
8. G. J. M. Ley, C. Schneider, D. O. Himmel, Polymer Preprints, **1966**, 725.
9. С. С. Медведев, П. М. Хомиковский, А. П. Шейнкер, Е. В. Заболотская, Г. Д. Бережной, Проблемы физической химии, вып. 1, Госхимиздат, 1958.
10. E. M. Allen, J. M. Downer, Nature, **177**, 910, 1956.
11. В. И. Луховицкий, В. В. Поликарпов, А. М. Лебедева, Р. М. Лагучева, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., **B9**, 252, 1967.
12. J. W. Vanderhoff, E. B. Bradford, H. L. Tarkowski, B. W. Wilkinson, J. Polymer Sci., **5**, 265, 1961.

---

## POLYMERIZATION OF STYRENE ON «LIVING» MOLECULES IN EMULSION

*V. I. Lukhovitskii, V. V. Polikarpov, A. M. Lebedeva, R. M. Lagucheva,  
V. L. Karpov*

### Summary

The results on kinetics of emulsion post-polymerization of styrene initiated with pulse  $\gamma$ -irradiation are given. The principle way to carry out radical polymerization on «living» molecules in emulsion to polystyrene with very high molecular weight and narrow molecularweight distribution has been demonstrated.

---