

УДК 66.095.26

ПОВЫШЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ ЭМУЛЬСИОННЫХ СИСТЕМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ РАДИАЦИИ

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

В предыдущем сообщении [1] было показано, что при кратковременном инициировании эмульсионной полимеризации стирола с помощью γ -излучения имеет место пост-полимеризация, при которой достигается глубокая степень конверсии. Количество растущих цепей, оставшихся в системе через несколько минут после прекращения облучения, практически не меняется до полного исчерпания мономера.

Был также отмечен резкий спад скорости полимеризации сразу после прекращения облучения. Аналогичное явление отмечалось в работах [2—4].

Настоящее сообщение посвящено изучению причин резкого понижения скорости полимеризации после прекращения облучения.

Методика эксперимента описана в предыдущем сообщении [1].

Для ряда латексов, полученных в различных условиях, были определены размеры частиц методами электронной микроскопии и светорассеяния на фотоэлектроколориметре ФЭКН-57 [5]. Результаты удовлетворительно совпадали между собой.

На рис. 1 приведены кинетические кривые радиационной эмульсионной полимеризации и пост-полимеризации стирола, из которых видно, что скорость радиационной полимеризации намного (\sim в 10 раз) превосходит скорость пост-полимеризации. (Здесь и в дальнейшем сравниваются скорости на линейных участках кривых.) Постоянная скорость для радиационной полимеризации устанавливается уже при малых степенях конверсии. Следовательно, в момент прекращения облучения действительно имеет место резкий спад скорости полимеризации. Хаммел и др. [3] считают, что резкое падение скорости связано с выходом радикалов в объем. Но это не объясняет постоянство скорости пост-полимеризации, наблюдающееся уже через несколько минут после выключения источника. Резкое падение скорости можно было бы объяснить, предположив, что в латексной частице имеется большое число радикалов, которые рекомбинируют после прекращения облучения. В этом случае каждая частица должна содержать по меньшей мере 10 радикалов (уменьшение скорости в 10 раз). Учитывая, что выключение источника происходит при малых степенях конверсии, когда частицы еще очень малы, это представляется невероятным.

Как будет показано ниже, прекращение γ -облучения сопровождается сокращением числа латексных частиц в результате их укрупнения. Это дало основание предположить, что устойчивость эмульсии во время γ -облучения повышается и, следовательно, для стабилизации частицы требуется меньше эмульгатора, чем в отсутствие облучения. При выключении источника количество и размер частиц определяется только содержанием эмульгатора, и вследствие этого происходит частичная коагуляция до равновес-

ного для данного количества эмульгатора числа частиц, что ведет за собой уменьшение концентрации радикалов в системе.

Повышение устойчивости коллоидной системы и образование «сверххувновесного» числа частиц в поле излучения, вероятно, можно объяснить возникновением разности потенциалов между фазами при облучении гетерогенной системы и соответствующим усилением отталкивания одноименно заряженных латексных частиц. Поскольку в качестве стабилизатора использовали анионогенный эмульгатор, то можно предположить, что на частицах возникает дополнительный отрицательный заряд.

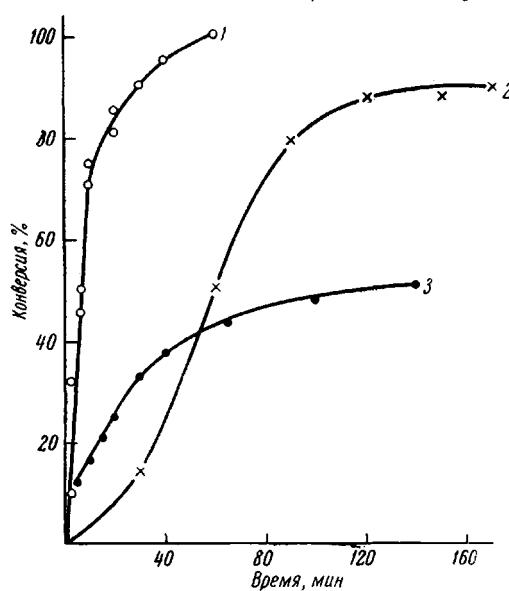


Рис. 1. Кинетические кривые эмульсионной полимеризации стирола (эмульгатор — 2% лаурат калия):

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

тить, что в работе [8] падение скорости было различным при применении различных фотосенсибилизаторов, чего не должно было быть, если бы причиной выхода радикалов в объем являлась передача через мономер.

Укрупнение частиц при выключении источника можно было наблюдать визуально по внешнему виду латекса. Так латексы, полностью заполимеризованные под излучением, были более прозрачными, т. е. более мелко-дисперсными, чем латексы, полученные при пост-полимеризации.

Методами электронной микроскопии и светорассеяния были определены размеры латексных частиц, полученных радиационной полимеризацией.

Таблица 1

Скорости полимеризации и размеры частиц при различных способах инициирования
(Стирол : вода = 1 : 4, лаурат калия — 2%, 21–22°)

Вид инициирования	Мощность инициирования	Расчетное число образующихся радикалов, сек/мл *	Скорость полимеризации, %/мин	Диаметр частиц (по светорассеянию), Å **	Диаметр частиц (по данным электронной микроскопии), Å ***
γ-Излучение	100 рад/сек·мл	2,5 · 10 ¹⁴	6,5	440	490
Пост-полимеризация	—	—	0,7	1070	1200
Окислительно-восстановительный ***	[Ag ⁺] = 6,6 · 10 ⁻³ э-ион/л [S ₂ O ₈ ²⁻] = 1,3 · 10 ⁻² э-ион/л	3 · 10 ¹⁴	1,2	1400	—

* При расчете выхода радикалов при γ-инициировании принимали равным 5 на 100 эв.

** Размеры частиц определяли при 100%-ной конверсии. *** Константу скорости распада S₂O₈²⁻ в присутствии Ag⁺ принимали равной 6 · 10⁻² моль⁻¹ сек⁻¹ л [10].

ей и пост-полимеризацией. Как видно из табл. 1 и рис. 2, *a* — *в*, диаметры латексных частиц, полученных под радиацией, в 2—3 раза меньше диаметра латексных частиц, полученных пост-полимеризацией или при химическом инициировании.

Если имеет место дополнительная стабилизация латексных частиц под облучением, то укрупнение частиц должно было бы наблюдаться не только при выключении источника, но и при 100%-ной конверсии. Однако та-

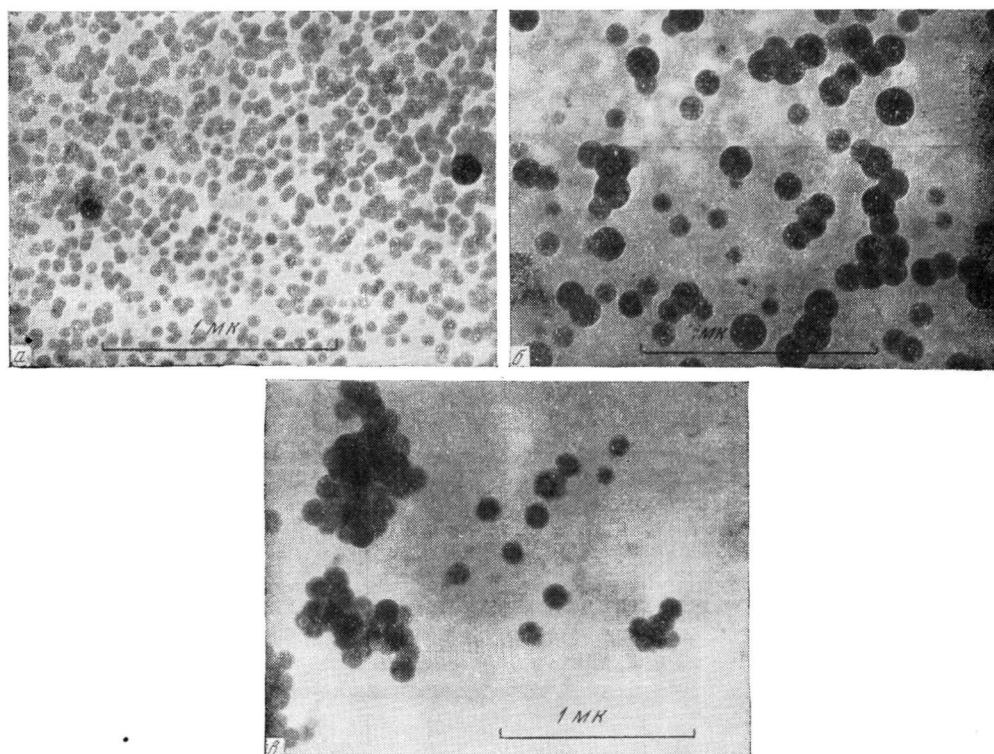


Рис. 2. Электронномикроскопический снимок полистирольного латекса, полученного:
а — под радиацией ($\times 47\ 000$), *б* — пост-полимеризацией ($\times 47\ 000$), *в* — с вещественными инициаторами ($\times 40\ 000$)

кого укрупнения не наблюдалось. Вероятно, отсутствие частичной коагуляции после выключения источника при 100%-ной конверсии связано с понижением липкости частиц вследствие исчерпания стирола.

Так как число латексных частиц, остающихся после прекращения γ -облучения и частичной коагуляции, определяется количеством эмульгатора, скорость пост-полимеризации должна быть близка к скорости полимеризации с использованием вещественных инициаторов при той же концентрации эмульгатора.

Для сравнения были проведены опыты по эмульсионной полимеризации стирола с химическим инициированием. Количество инициатора выбиралось таким, чтобы скорость образования радикалов в этом случае соответствовала скорости возникновения радикалов под радиацией. Из табл. 1 и рис. 1 видно, что скорости пост-полимеризации и эмульсионной полимеризации с химическим инициированием близки и в 5—10 раз меньше скорости эмульсионной полимеризации, инициированной γ -излучением.

Диаметры латексных частиц, полученных при химически инициированной полимеризации и при пост-полимеризации также близки. Следует от-

метить, что в случае химически инициированной полимеризации, в отличие от радиационной полимеризации и пост-полимеризации, имеет место индукционный период (рис. 1).

Исходя из предположения о частичной коагуляции латекса после прекращения облучения, можно ожидать, что скорость пост-полимеризации не должна зависеть (начиная с некоторого предела) от поглощенной дозы предварительного облучения.

Таблица 2

Скорость пост-полимеризации стирола при различных дозах облучения

Концентрация эмульгатора, %	Мощность дозы, рад/сек., мл^{-2}	Поглощенная доза, рад/мл	Скорость пост-полимеризации, %/мин
2	130	3900	0,7
2	100	9000	0,7
2	80	14400	0,7
5	100	9000	2,5
5	200	20000	3,9
5	250	25000	3,9

В данном количеству эмульгатора, растет с концентрацией эмульгатора.

В случае эмульсионной полимеризации с использованием вещественных инициаторов в соответствии с теорией Смита — Эврата [9] зависимость скорости полимеризации от концентрации эмульгатора может быть выражена следующей формулой:

$$w = kI^{2/3}C_s^{2/3}, \quad (1)$$

где w — скорость полимеризации, I — скорость инициирования, C_s — концентрация эмульгатора. Такая зависимость выполняется вполне удовлетворительно для ряда мономеров [11].

Уравнение (1) определяется конкуренцией между скоростью образования новых латексных частиц и расходом эмульгатора за счет адсорбции на поверхности уже имеющихся растущих полимерно-мономерных частиц.

При эмульсионной полимеризации в поле излучения число частиц определяется не только количеством эмульгатора, но и стабилизирующим действием ионизирующего излучения. Если принять, что после прекращения облучения и частичной коагуляции практически весь эмульгатор адсорбирован на поверхности латексных частиц, то в первом приближении (для не слишком широкого распределения частиц по размерам) получим:

$$C_s = kN\pi d^2, \quad (2)$$

где C_s — концентрация эмульгатора, d — средний диаметр латексной частицы, k — степень заполнения латексных частиц эмульгатором, обеспечивающая устойчивость частицы, N — число латексных частиц в единице объема.

К моменту выключения источника и частичной коагуляции образуется некоторое количество полимера, занимающее объем

$$v = q_0 / D \cdot P, \quad (3)$$

где q_0 — количество полимера, образующееся к моменту прекращения частичной коагуляции, P — объемная доля полимера в полимерно-мономерной частице, D — средняя плотность полимерно-мономерной частицы.

С другой стороны, объем, занимаемый полимером, образовавшимся за время облучения, можно определить, исходя из числа частиц и их геометрических размеров:

$$v = N \cdot \frac{4}{3}\pi \frac{d^3}{8} \approx \frac{1}{2} Nd^3 \quad (4)$$

Из уравнений (3) и (4) находим

$$\frac{1}{2}Nd^3 = \frac{q_0}{D \cdot P} \quad (5)$$

Из уравнений (2) и (5) находим

$$N = k' \frac{C_s^3}{q_0^2}, \quad (6)$$

где $k' = D^2 P^2 / 36\pi k^3$, т. е. число частиц пропорционально кубу концентрации эмульгатора.

Поскольку скорость эмульсионной полимеризации пропорциональна числу латексных частиц, то она также должна описываться кубической зависимостью от концентрации эмульгатора.

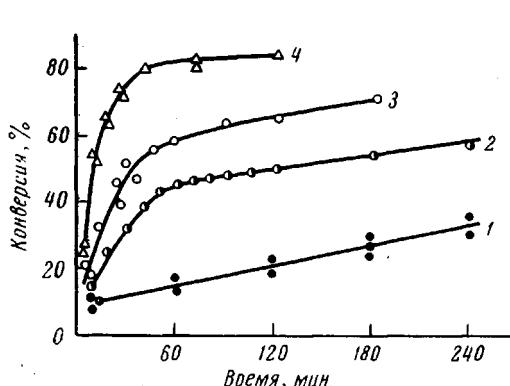


Рис. 3. Зависимость глубины конверсии стирола от продолжительности пост-полимеризации для различных концентраций эмульгатора (лаурата калия) (%):

1 — 1, 2 — 2, 3 — 3,5, 4 — 5

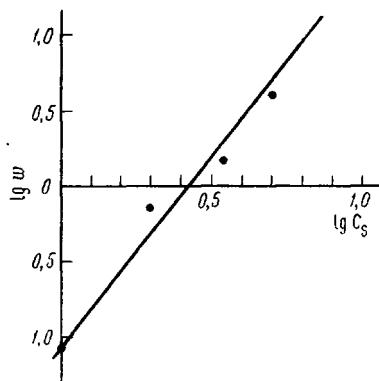


Рис. 4. Зависимость глубины конверсии стирола от продолжительности пост-полимеризации для различных концентраций эмульгатора (лаурата калия) в логарифмических координатах

Справедливость уравнения (6) проверяли на примере пост-полимеризации стирола с различной концентрацией лаурата калия.

На рис. 3 и 4 показана зависимость степени превращения стирола от продолжительности пост-полимеризации для концентраций эмульгатора (лаурата калия) от 1 до 5% (в линейных и логарифмических координатах).

Во всех случаях доза предварительного облучения превышала предельную (для 1—3,5% — 10 000 рад/мл; для 5% — 20 000 рад/мл). По тангенсу угла наклона прямой на рис. 4 найдено соотношение: $w \sim kC_s^{2,6}$, где w — скорость пост-полимеризации, C_s — концентрация эмульгатора, k — константа.

Таким образом, полученная нами зависимость скорости пост-полимеризации от концентрации эмульгатора существенно отличается от величины, предсказанный теорией Смита — Эварта ($w \sim kS^{0,6}$), и близка к зависимости, выведенной из предположения о коагуляции латексных частиц от сверхравновесного числа их в момент выключения источника к равновесному.

Авторы благодарят В. А. Гуляева за фотоснимки латексов, выполненные на электронном микроскопе.

Выводы

1. Показано стабилизирующее действие ионизирующего излучения на эмульсионные системы, содержащие анионогенный эмульгатор, связанное, по-видимому, с наведением дополнительного отрицательного заряда на латексную частицу.
2. Показано, что скорость радиационно-инициированной полимеризации во много раз превосходит скорость химически инициированной эмульсионной полимеризации при равных мощностях инициирования и что причиной такого различия является образование большого числа латексных частиц под действием облучения вследствие стабилизирующего действия радиации.
3. Установлено наличие предельной дозы предварительного облучения (зависящей от концентрации эмульгатора), выше которой скорость пост-полимеризации не изменяется.
4. Определена зависимость скорости пост-полимеризации от концентрации эмульгатора. Причиной резкого отличия найденной зависимости от наблюдавшейся при инициировании вещественными инициаторами, вероятно, является образование «сверххравновесного» числа частиц во время облучения эмульсии и их частичная коагуляция после прекращения облучения до концентрации, определяемой содержанием эмульгатора.

Поступила в редакцию
9 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Луховицкий, В. В. Поликарпов, А. М. Лебедева, Р. М. Лагучева, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., **Б9**, 252, 1967.
2. Л. П. Межирова, М. К. Яковлева, А. В. Матвеева, А. Д. Абкин, П. М. Хомиковский, Высокомолек. соед., **1**, 68, 1959.
3. D. Hirschel, G. Ley, C. Schneideg, Advanc. Chem., **34**, 60, 1962.
4. G. V. Schulz, J. Romatowski, Makromolek. Chem., **85**, 195, 227, 1965.
5. И. Я. Слоним, Оптика и спектроскопия, **8**, 98, 1960.
6. В. Ф. Орешко, Н. Г. Серебряков, Е. К. Саксеев, Коллоидн. ж., **17**, 379, 1955.
7. F. L. Hopwood, J. T. Phillips, Nature, **136**, 1026, 1935.
8. J. P. Bianchi, E. P. Price, H. H. Zimm, J. Polymer Sci., **25**, 27, 1957.
9. W. V. Smith, R. H. Ewart, J. Chem. Phys., **16**, 592, 1948.
10. Уоллинг, Свободные радикалы в растворе, Изд-во иностр. лит., 1966.
11. F. A. Bovey, Emulsion Polymerisation, Interscience Publishers, 1955.

INCREASE OF STABILITY OF POLYMERIZING EMULSION SYSTEMS AT RADIATION

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

Summary

Kinetics of radiation induced polymerization and post-polymerization of styrene in emulsion have been studied in comparison with chemically initiated polymerization. Rate of radiation polymerization by many times higher than initiated with substantial initiators. γ -irradiation increases stability of emulsion systems containing anionic emulsifiers. Dependence of rate of post-polymerization on emulsifier concentration has been determined.
