

УДК 541.64 : 547.538.141

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ КИНЕТИКИ ПОСТ-ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
СТИРОЛА В ЭМУЛЬСИОННЫХ СИСТЕМАХ

B. V. Поликарпов, B. И. Луховицкий, B. Л. Карпов

Согласно теории эмульсионной полимеризации Смита — Эварта, гибель свободного радикала, находящегося в латексной частице, в отсутствие ингибиторов и передатчиков цепи происходит вследствие взаимодействия с другим свободным радикалом, попадающим в эту частицу из водной фазы. Теорией также исключается выход радикала из латексной частицы. Предполагается, что при не очень высоких концентрациях инициирования примерно половина латексных частиц содержит растущие радикалы. Поэтому можно ожидать, что при прекращении инициирования по достижении некоторой степени превращения мономера в полимер имеющиеся в латексных частицах радикалы будут существовать неограниченно долгое время, и полимеризация будет протекать до полного исчерпания мономера.

К настоящему времени опубликован ряд работ [1—8], посвященных пост-полимеризации различных мономеров. В работе [2] пост-полимеризация не протекала до полного исчерпания мономера, причем авторы не анализируют причин ее прекращения.

Авторы работ [6—8] объясняют наблюдавшееся ими прекращение пост-полимеризации выходом в объем свободного радикала, образующегося при передаче на мономер. В [9, 10] была показана возможность осуществления радикальной пост-полимеризации стирола и метилметакрилата в эмульсиях, протекающей практически до полного исчерпания имеющегося в системе мономера, путем кратковременного инициирующего воздействия γ -излучением.

В настоящей статье излагаются некоторые кинетические данные пост-полимеризации стирола.

Экспериментальная часть

Стирол подвергали очистке вакуумректификацией. Содержание примесей в стироле (этилбензол, изопропилбензол) составляло менее 0,02 %. Пост-полимеризацию проводили в дистанционном дилатометре с автоматической записью кривой конверсии — время. Устройство дилатометра, методика его заполнения и облучения описаны в [11]. Применение дилатометра позволяло определять конверсию мономера с точностью до 1 %.

Размеры частиц в конечном латексе определяли методом светорассеяния [9, 10]. Водный раствор эмульгатора готовили, как указано в [9, 10].

Полимеризацию, где это не оговорено, проводили при следующих условиях: концентрация дозы 16 $\text{рад}/\text{сек}$, температура 25°, объемное соотношение стирол:водная фаза = 1 : 4, концентрация эмульгатора (лаурата калия) в водной фазе 2 %.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1, а показаны кинетические кривые γ -инициированной эмульсионной пост-полимеризации стирола для трех концентраций лаурата калия в водной фазе — 1,5, 2 и 4,5 %. Из рисунка видно, что после выво-

да источника (показано на рисунке стрелкой) скорость полимеризации в течение 3—5 мин. падает, а затем становится постоянной. Постоянная скорость пост-полимеризации сохраняется примерно до 40% конверсии, после чего скорость снова падает. Длительность периода постоянной скорости зависит от многих факторов: от наличия примесей в стироле, концентрации эмульгатора и начальной конверсии.

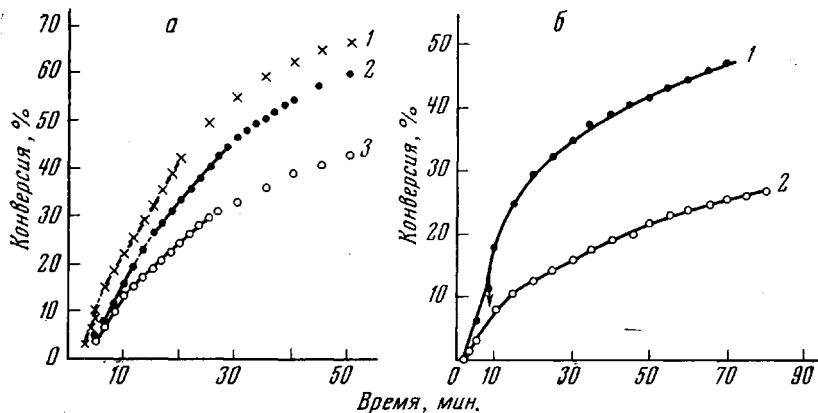


Рис. 1. Кинетические кривые пост-полимеризации стирола при концентрации эмульгатора в водной фазе 4,5 (1), 2 (2), 1,5% (3) (а); 2% с добавкой передатчика цепи ($\text{CCl}_4 = 0,075 \text{ г}\cdot\text{моль}/\text{л}$ стирола) (1) и при начальной конверсии $<2\%$ (2) (б)

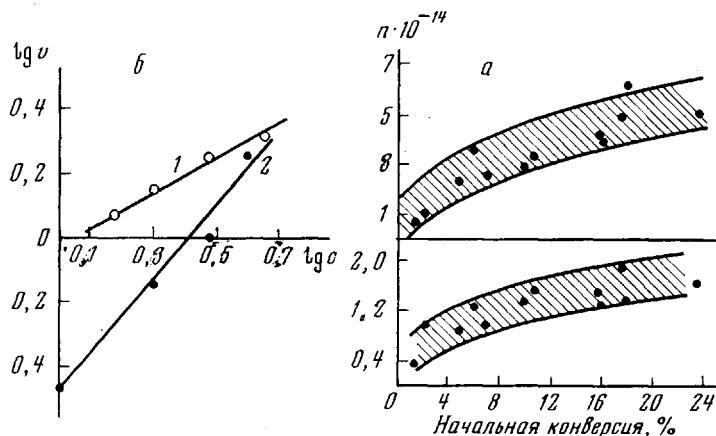


Рис. 2. Зависимость скорости пост-полимеризации v и числа частиц n в 1 мл латекса от начальной конверсии (а) и от концентрации лаурата калия в водной фазе (б) при начальной конверсии 12—15 (1) и 8—9% (2)

При наличии небольшого количества передатчика цепи (CCl_4) в стироле кривая пост-полимеризации не имеет участка постоянной скорости, как показано на рис. 1, б. Скорость пост-полимеризации в исследованном интервале конверсии (до 50%) непрерывно падает, однако полимеризация протекает практически до полного завершения, что проверено нами в ампульных опытах.

При низкой начальной конверсии (меньше 2%) кинетические кривые также либо не имеют четко выраженного участка постоянной скорости в исследованном интервале конверсии, либо этот участок очень мал — $\sim 10\%$ конверсии (кривая 2, рис. 1, б). В последующем изложении при

описании различных кинетических зависимостей за скорость пост-полимеризации принимали скорость на прямолинейном участке кинетических кривых конверсия — время.

При изучении влияния начальной конверсии на скорость пост-полимеризации стирола облучение эмульсии прекращали при достижении заданной конверсии в пределах 2—24 %, пост-полимеризацию продолжали до 60—70 % превращения мономера в полимер.

Из рис. 2, а и табл. 1 видно, что, несмотря на большой разброс данных, скорость пост-полимеризации и число частиц в 1 мл латекса растут с ростом начальной конверсии, причем возрастание скорости и числа частиц симбатно.

Как видно из табл. 1, скорость на одну частицу для случая пост-полимеризации практически постоянна.

Из сопоставления скоростей пост- и радиационной полимеризации на одну латексную частицу следует, что скорость пост-полимеризации примерно в два раза выше. Так как при радиационной полимеризации число свободных радикалов на одну частицу близко к 0,5, то на каждую частицу при пост-полимеризации приходится один свободный радикал. Найденная по данным

Рис. 3. Зависимость v от I . Соотношение стирол : водная фаза = 1 : 4; водная фаза — 2%-ный раствор лаурата калия

табл. 1 величина константы скорости роста цепи $k_p = 112 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ лежит в пределах значений, приведенных в работах [12, 13].

Влияние концентрации лаурата калия в водной фазе на скорость пост-полимеризации изучено в пределах концентраций 1—4,5 %. Полученные данные приведены на рис. 2, б. По наклону прямых найдены следующие зависимости: $v \sim c^{0,6}$ (для начальной конверсии 12—15 %) и $v \sim c^{1,1}$ (для начальной конверсии 8—9 %), где v — скорость полимеризации, %/мин, c — концентрация лаурата калия, %. Любопытно отметить, что показатель степени снижается с возрастанием начальной конверсии.

Влияние интенсивности предварительного облучения изучено в довольно широком интервале мощностей доз (2,4—100 рад/сек). Облучение эмульсии прекращали при достижении конверсии 10—12 %. Из рис. 3 найдена следующая зависимость скорости пост-полимеризации от мощности дозы: $v \sim I^{0,25}$, где I — мощность дозы. Найденная зависимость близка к приведенной в работе [14] для радиационной эмульсионной полимеризации стирола с рециркуляцией эмульсии.

Авторы работы [2] считают, что одной из возможных причин образования полимера после прекращения облучения эмульсии может быть образование перекиси водорода при радиолизе воды. Рассмотрим эту возможную причину более подробно.

В большинстве наших экспериментов доза облучения составляла не более 5000 рад. Если принять радиационно-химический выход перекиси водорода равным единице [15], то концентрация образовавшейся перекиси в эмульсии будет

$$\frac{1 \cdot 5000 \cdot 5 \cdot 10^{13} \times 1000}{100 \cdot 6 \cdot 10^{23}} \approx 4 \cdot 10^{-6} \text{ г}\cdot\text{моль}/\text{l}.$$

С целью проверки, каким образом может повлиять образовавшаяся перекись на ход пост-полимеризации, были проведены эксперименты с добавкой перекиси водорода и персульфата аммония в заведомо больших количествах.

Кинетические кривые с добавками вещественных инициаторов имели такой же вид, как и в случае без добавок. Результаты экспериментов приведены в табл. 2.

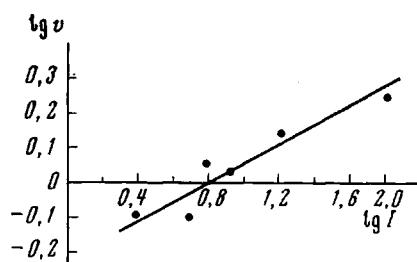


Рис. 3. Зависимость v от I . Соотношение стирол : водная фаза = 1 : 4; водная фаза — 2%-ный раствор лаурата калия

табл. 1 величина константы скорости роста цепи $k_p = 112 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ лежит в пределах значений, приведенных в работах [12, 13].

Влияние концентрации лаурата калия в водной фазе на скорость пост-полимеризации изучено в пределах концентраций 1—4,5 %. Полученные данные приведены на рис. 2, б. По наклону прямых найдены следующие зависимости: $v \sim c^{0,6}$ (для начальной конверсии 12—15 %) и $v \sim c^{1,1}$ (для начальной конверсии 8—9 %), где v — скорость полимеризации, %/мин, c — концентрация лаурата калия, %. Любопытно отметить, что показатель степени снижается с возрастанием начальной конверсии.

Влияние интенсивности предварительного облучения изучено в довольно широком интервале мощностей доз (2,4—100 рад/сек). Облучение эмульсии прекращали при достижении конверсии 10—12 %. Из рис. 3 найдена следующая зависимость скорости пост-полимеризации от мощности дозы: $v \sim I^{0,25}$, где I — мощность дозы. Найденная зависимость близка к приведенной в работе [14] для радиационной эмульсионной полимеризации стирола с рециркуляцией эмульсии.

Авторы работы [2] считают, что одной из возможных причин образования полимера после прекращения облучения эмульсии может быть образование перекиси водорода при радиолизе воды. Рассмотрим эту возможную причину более подробно.

В большинстве наших экспериментов доза облучения составляла не более 5000 рад. Если принять радиационно-химический выход перекиси водорода равным единице [15], то концентрация образовавшейся перекиси в эмульсии будет

$$\frac{1 \cdot 5000 \cdot 5 \cdot 10^{13} \times 1000}{100 \cdot 6 \cdot 10^{23}} \approx 4 \cdot 10^{-6} \text{ г}\cdot\text{моль}/\text{l}.$$

С целью проверки, каким образом может повлиять образовавшаяся перекись на ход пост-полимеризации, были проведены эксперименты с добавкой перекиси водорода и персульфата аммония в заведомо больших количествах.

Кинетические кривые с добавками вещественных инициаторов имели такой же вид, как и в случае без добавок. Результаты экспериментов приведены в табл. 2.

Таблица 1

Зависимость скорости пост-полимеризации v стирола от начальной конверсии

Начальная конверсия, %	Скорость пост-полимеризации, %/мин	Число частиц в 1 мл латекса, $n \cdot 10^{-14}$	$v \cdot 10^{14}$ на одну частицу, %/мин	Начальная конверсия, %	Скорость пост-полимеризации, %/мин	Число частиц в 1 мл латекса, $n \cdot 10^{-14}$	$v \cdot 10^{14}$ на одну частицу, %/мин
1,5	0,32	0,7	0,465	15,8	1,5	4,1	0,366
2,2	1,15	1,0	1,15	16,0	1,3	3,9	0,334
4,8	0,89	2,4	0,37	17,5	1,9	4,9	0,388
6,0	1,3	3,7	0,35	18,0	1,34	6,2	0,216
7,0	0,97	2,6	0,374	23,5	1,63	5,11	0,32
10,0	1,38	2,9	0,475	—	—	—	0,16*
10,7	1,57	3,3	0,475				

* Скорость полимеризации на одну частицу «под лучом», рассчитана по данным [11].

Таблица 2

Пост-полимеризация стирола с добавкой вещественных инициаторов

Содержание в водной фазе, г·моль/л		v , %/мин
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	H_2O_2	
$4,4 \cdot 10^{-3}$	—	0,84
$1,4 \cdot 10^{-4}$	—	1,2
—	—	1,3
—	$5,9 \cdot 10^{-2}$	1,1*

* Скорость пост-полимеризации определяли ампульным методом [9].

Таблица 3

Сравнение числа частиц в 1 мл пост-эффектного и радиационного латексов

(Облучение прекращено при достижении 10–15% конверсии, число частиц определено при конверсии 60%)

Концентрация лаурата калия, %	I , рад/сек	$n \cdot 10^{-14}$	
		пост-эффектный латекс	радиационный латекс [11]
1,0	16,0	1,7	13,9
2,0	16,0	3,0	—
2,0	12,3	—	21,4
2,0	100,0	5,5	32,2
3,0	16,0	4,0	30,0

Таким образом, добавка вещественных инициаторов в количествах, превышающих на 2–4 порядка количество перекиси, которое может образоваться при предварительном облучении эмульсии, не ведет к возрастанию скорости и не меняет вида кинетической кривой. На основании приведенных данных можно сделать вывод, что перекись водорода, если она и образуется в каких-то количествах во время предварительного облучения, не может быть причиной наблюданной нами пост-полимеризации.

Полученные данные подтверждают сделанный нами ранее вывод, что падение скорости полимеризации обусловлено не выходом свободных радикалов в объем с последующей их гибелью, а уменьшением числа частиц. Об этом свидетельствуют следующие факты.

1. Скорость пост-полимеризации после прекращения облучения падает до определенного предела, после чего остается постоянной до исчерпания свободного мономера, пост-полимеризация протекает практически до полного исчерпания мономера.

2. Скорость на одну частицу при пост-полимеризации не ниже, как можно было бы ожидать в случае выхода радикала в объем или гибели радикала по любой другой причине, а примерно в два раза выше скорости радиационной полимеризации.

3. Число частиц при прекращении облучения падает в 6—7 раз, что видно из табл. 3.

Найденные зависимости скорости пост-полимеризации от начальной конверсии, мощности дозы и концентрации эмульгатора находятся в некотором противоречии с выдвинутым ранее предположением о механизме стабилизации эмульсионных систем, содержащих анионный эмульгатор, за счет наведения дополнительного отрицательного заряда на латексную частицу [10]. Скорость должна была бы падать с ростом конверсии под лучом, не зависеть от мощности дозы и быть пропорциональной кубу концентрации эмульгатора. Найденные зависимости скорости пост-полимеризации от концентрации эмульгатора ($v \sim c^{0.6}$ (для начальной конверсии 12—15 %) и $v \sim c^{1.1}$ (для начальной конверсии 8—9 %)) свидетельствуют в пользу того, что показатель степени растет с уменьшением начальной конверсии. Приведенная ранее [10] зависимость $v \sim c^{2.6}$ была определена в ампульных опытах при малых начальных конверсиях, хотя точную начальную конверсию определить трудно, так как за время от момента вывода источника до вскрытия ампулы образуется значительное количество полимера за счет пост-эффекта.

Следует отметить, что в опытах с рециркуляцией эмульсии была найдена зависимость $v \sim c^{0.6}$ в случае высокой скорости циркуляции и $v \sim c^{2.1}$ в случае низкой скорости циркуляции [14]. На наш взгляд, авторы необоснованно преибрегают возможностью пост-полимеризации, особенно при низкой скорости рециркуляции, когда время одного цикла составляет 16—17 мин. (время облучения 2 мин., «темновой период» 14—15 мин.). Как видно из кинетических кривых, приведенных на рис. 1 и 2, а, в течение темнового периода такой длительности полимера образуется больше, чем за время облучения. Поэтому зависимости, найденные в [14] можно отнести скорее к зависимостям пост-полимеризации, чем радиационной полимеризации. Эти зависимости согласуются с нашими данными. Найденные данные по-видимому, свидетельствуют о более сложном механизме, определяющем частичную коагуляцию, чем это предположено нами в [10].

Выводы

Изучено влияние начальной конверсии, концентрации эмульгатора и мощности дозы на скорость пост-полимеризации стирола и подтверждено сделанное нами ранее предположение, что падение скорости после прекращения облучения обусловлено уменьшением числа частиц, а не выходом радикала из латексной частицы с последующей гибелью.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
5 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. E. M. Allen, J. M. Downer, Nature, **177**, 19, 1956.
2. Л. П. Межирова, М. К. Яковлева, А. В. Матвеева, А. Д. Абкин, П. М. Хомиковский, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., **1**, 68, 1959.
3. E. M. Allen, J. M. Downer, Makromolek. Chem., **38**, 72, 1960.
4. E. M. Allen, R. Hardy, J. D. Major, Makromolek. Chem., **67**, 157, 1963.
5. E. M. Allen, R. Hardy, Makromolek. Chem., **67**, 149, 1963.
6. D. A. Himmel, G. Ley, Ch. Schneider, Advances Chem. **34**, 60, 1962.
7. G. Ley, Ch. Schneider, D. O. Himmel, Polymer Preprints, **7**, 725, 1966.
8. G. Ley, Ch. Schneider, D. O. Himmel, J. Polymer. Sci., **C27**, 119, 1969.
9. В. И. Луховицкий, В. В. Поликарпов, А. М. Лебедева, Р. М. Лагуцева, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., **A10**, 835, 1968.
10. В. И. Луховицкий, В. В. Поликарпов, А. М. Лебедева, Р. М. Лагуцева, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., **A10**, 1297, 1968.
11. В. И. Луховицкий, В. В. Поликарпов, А. М. Лебедева, Р. М. Лагуцева, В. Л. Карпов, Химия высоких энергий, **4**, 173, 1970.

12. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, т. 11, изд-во «Химия», 1965, стр. 343.
 13. W. V. Smith, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 3695, 1948.
 14. E. P. Stahel, V. T. Stannett, Large Radiation Sources for Industrial Processes, Munich, 1969, p. 135.
 15. А. О. Аллен, Радиационная химия воды и водных растворов, Госатомиздат, 1963, стр. 51.
-

SOME PROBLEMS OF THE KINETICS OF THE EMULSION POST-POLYMERIZATION OF STYRENE

V. V. Polikarpov, V. I. Lukhovitskii, V. L. Karpov

Summary

A study has been made of the dependence of the emulsion post-polymerization rate (v) of styrene on the initial conversion (conversion under irradiation), the potassium laurate concentration (c) and the dose rate (I). It has been found that the post-polymerization rate increases with increasing initial conversion, dose rate ($v \sim I^{0.25}$) and emulsifier concentration ($v \sim c^{0.6}$ for the initial conversion 12–15% and $v \sim c^{1.1}$ for 8–9.5%). The decrease of the polymerization rate down to a certain limit after interruption of irradiation is accounted for by the decrease in the number of particles per 1 ml of latex and not by the radical exit into the bulk. This is evidenced by the fact that the post-polymerization per particle is twice as high as the radiation polymerization rate. It is also shown that the post-polymerization cannot be caused by hydrogen peroxide formed during water radiolysis.
