

что присутствие фторированных заместителей повышает растворимость полиамидов, их устойчивость к гидролизу и в некоторых случаях к термоокислительной деструкции.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
19 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. С. Муромова, Т. В. Демидова, Г. Б. Овакимян, Высокомолек. соед., 6, 1145, 1964.
2. А. К. Петров, Б. В. Макаров, Г. Г. Якобсон, Докл. АН СССР, 179, 356, 1968.
3. Пат. США 3349062, 1967; РЖХим., 1969, 5C404.
4. Б. Ф. Маличенко, З. С. Приходько, Н. Н. Семенихина, Высокомолек. соед., А13, 966, 1971.
5. Б. Ф. Маличенко, Л. Ш. Чагелишвили, А. А. Качан, Л. Л. Червяцова, Г. И. Белоконева, Г. П. Татауров, Высокомолек. соед., А13, 809, 1971.
6. Б. Ф. Маличенко, Ж. прикл. химии, 40, 1385, 1967.
7. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Русанов, Докл. АН СССР, 166, 356, 1966.
8. Л. М. Ягупольский, Б. Ф. Маличенко, Ж. общ. химии, 32, 3035, 1962.
9. Л. М. Ягупольский, В. И. Троицкая. Ж. общ. химии, 35, 1612, 1965.
10. Б. Ф. Маличенко, Н. А. Комарова, Ю. Ю. Керча, Р. Л. Савченко, Высокомолек. соед., Б11, 566, 1969.
11. Г. С. Колесников, О. Я. Федорова, Г. С. Матвелашили, Е. В. Гудалюк, Высокомолек. соед., А12, 528, 1970.
12. J. B. Johns, E. A. McErlhill, J. O. Smith, J. Chem. Engng Data, 7, 277, 1962.

УДК 541.64 : 547.538.141

ЭМУЛЬСИОННАЯ РАДИАЦИОННО-ИНИЦИИРОВАННАЯ ПОСТ-ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕДАТЧИКА ЦЕПИ

В. И. Луховицкий, В. В. Поликарпов, В. Л. Карпов

Одним из важных вопросов в теории эмульсионной полимеризации является вопрос о вероятности выхода низкомолекулярного радикала из латексной частицы. Выход свободного радикала, образующегося в реакции передачи на мономер в процессе эмульсионной полимеризации хлористого винила, показан в работах [1, 2]. Предположение о выходе из латексной частицы свободных радикалов, образующихся при реакции передачи на мономер в импульсной фото- и радиационно-инициированной эмульсионной полимеризации стирола, высказано Щульцем и Роматовским [3] и Хюммелем с сотр. [4]. Основанием для такого предположения послужило быстрое прекращение реакции пост-полимеризации, наблюдавшееся в их экспериментах.

Однако, как показано нами в [5], в случае радиационно-инициированной эмульсионной полимеризации стирола выход свободных радикалов из частицы в объем вследствие передачи на мономер либо не имеет места, либо не оказывается в заметной мере на скорости реакции до исчерпания свободного мономера и не препятствует протеканию реакции до полного исчезновения мономера. Возможной причиной быстрого прекращения реакции пост-полимеризации в работе [3] была реакция передачи на фотосенсибилизатор, а в работе [4] — реакция передачи и обрыва на примесях, оставшихся в системе при незначительных дозах облучения в их экспериментах.

Между тем изучение кинетики эмульсионной пост-полимеризации в присутствии эффективных передатчиков цепи позволяет определить вероятность выхода в объем низкомолекулярного радикала, образующегося вследствие реакции передачи.

Пусть N — концентрация латексных частиц в эмульсии в водной фазе (моль/л); n — концентрация латексных частиц, имеющих свободный радикал в момент времени t , моль/л водной фазы; s — концентрация передатчика в латексной частице, моль/л; k_p — константа скорости реакции

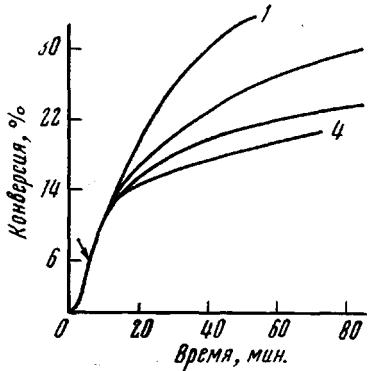


Рис. 1

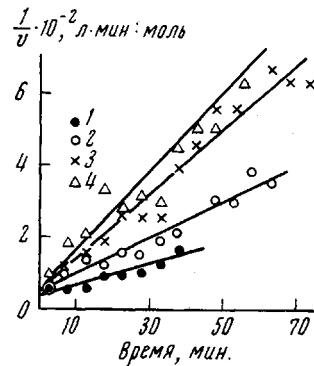


Рис. 2

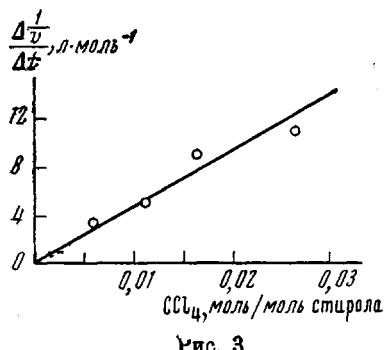


Рис. 3

Рис. 1. Кинетические кривые эмульсионной пост-полимеризации стирола в присутствии CCl_4 моль/моль стирола: 1 — 0,006, 2 — 0,011; 3 — 0,016; 4 — 0,026

Рис. 2. Зависимость обратной скорости пост-полимеризации от времени. CCl_4 (моль/моль стирола): 1 — 0,006; 2 — 0,011; 3 — 0,016; 4 — 0,026

Рис. 3. Зависимость $\frac{1}{v} / \Delta t$ от содержания CCl_4

передачи цепи, л/сек·моль; k_p — константа скорости реакции роста цепи, л/сек·моль; m — концентрация мономера в частице, моль/л; C_s — константа передачи цепи; a — вероятность выхода в объем свободного радикала, образовавшегося при передаче.

Рассматривается случай пост-полимеризации в присутствии свободного мономера, когда концентрация мономера в частице $m = \text{const}$.

Сделаем следующие допущения: 1) отношение концентрации передатчика и концентрации мономера в частице s/m равно отношению количества передатчика и стирола в исходной смеси; 2) при попадании в частицу второго радикала реакция обрыва происходит немедленно; 3) гибель радикалов в объеме пренебрежимо мала. Тогда

$$-\frac{dn}{dt} = 2 \frac{ak_p s}{N} n^2 \quad (1)$$

и после интегрирования

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} = \frac{2ak_p s}{N} (t - t_0), \quad (2)$$

где n_0 — концентрация латексных частиц, имевших радикал в момент t_0 .

Скорость полимеризации $v = nk_p \cdot t$, следовательно,

$$\frac{1}{v} - \frac{1}{v_0} = \frac{2ak_{ns}(t - t_0)}{Nk_p m} = \frac{2aC_s s(t - t_0)}{Nm} \quad (3)$$

Из (3) находим

$$\frac{\Delta \frac{1}{v}}{\Delta t} = \frac{2aC_s s}{Nm} \quad \text{и} \quad aC_s = \frac{Nm}{2s} \frac{\Delta \frac{1}{v}}{\Delta t}, \quad (4)$$

$$\text{где } \Delta \frac{1}{v} = \frac{1}{v} - \frac{1}{v_0} \quad \text{и} \quad \Delta t = t - t_0.$$

Из зависимости $1/v$ от t при известных s/m и C_s можно найти значение a .

Мы определили значение a в реакции эмульсионной пост-полимеризации стирола при использовании в качестве передатчика цепи CCl_4 . Измерения проводили на дилатометре с поплавковым индукционным датчиком. CCl_4 марки ч.д.а. использовали без дополнительной очистки. Методика эксперимента и остальные реактивы описаны в [6, 7]. Во всех экспериментах интенсивность облучения составляла 16 рад/сек, 25° , отношение стирол — вода = 1 : 4, концентрация лаурата калия в воде — 2 %, содержание CCl_4 менялось от 0,005 до 0,026 моль/моль стирола. Облучение прекращали при 6 %-ной конверсии. Концентрация частиц, определенная методом светорассеяния, была равна $5,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Кинетические кривые пост-полимеризации приведены на рис. 1. Стрелкой показан момент прекращения облучения. Видно, что скорость полимеризации под лучом для всех опытов совпадает. После прекращения облучения наблюдается уменьшение скорости, причем в течение первых нескольких минут (~ 5 мин.) скорости пост-полимеризации для всех опытов совпадают. Падение скорости в течение первых нескольких минут, по-видимому, связано с уменьшением числа частиц [5]; вклад реакции передачи в этот промежуток времени мал. Дальнейшее падение скорости симбатно содержанию CCl_4 и обусловлено реакцией передачи.

На рис. 2 приведены зависимости $1/v$ от t , построенные по данным рис. 1. За начало отсчета принято время 10 мин. после начала облучения. На рис. 3 показана зависимость тангенсов углов наклона прямых рис. 2 ($\Delta \frac{1}{v} / \Delta t$) от содержания CCl_4 в исходной смеси. Используя уравнения (4), находим $aC_s = 1,3 \cdot 10^{-4}$. Согласно [8], значение C_s при 25° равно $4 \cdot 10^{-3}$ (средневязкостный молекулярный вес полимера \bar{M}_v в наших опытах равен 10^6 для $s/m = 0,026$; если $\bar{M}_v / \bar{M}_n \approx 2$, то $C_s = 7 \cdot 10^{-3}$, что близко к данным Майо), отсюда $a = 3 \cdot 10^{-2}$.

Если принять, что латексную частицу может покидать лишь низкомолекулярный радикал (до присоединения одного-двух молекулярных звеньев), то время, в течение которого свободный радикал в состоянии покинуть частицу $\tau = 1/k_p t$. Согласно [9], константа скорости присоединения стирола в случае полимеризации стирола с трихлорбромметаном равна 40—60 моль/л·сек при 60° . При комнатной температуре k_p будет несколько ниже; t для теломеризации стирола равна 6 моль/л. Если даже принять $k_p = 50$, то $\tau = 3 \cdot 10^{-3}$ сек. Согласно [10], коэффициент диффузии бензола в 38 %-ном растворе бензола в высокомолекулярном полизобутилене в девять раз ниже константы самодиффузии бензола. Если принять аналогично, что константа диффузии низкомолекулярного радикала CCl_3 в 60 %-ном растворе стирола в полистироле на порядок ниже, чем в низкомолекулярных жидкостях, то коэффициент диффузии CCl_3 в латексной ча-

стице $D = 10^{-6}$ см²·сек⁻¹. Среднеквадратичное смещение $\bar{e} = \sqrt{2D\tau_D}$, где τ_D — время диффузии. Если радиус латексной частицы равен 500 Å, то для $\bar{e} = 500$ Å найдем $5 \cdot 10^{-6} = \sqrt{2 \cdot 10^{-6} \tau_D}$; тогда $\tau_D = 10^{-5}$ сек.

Таким образом $\tau_D \ll \tau$, и свободный радикал должен был бы покинуть латексную частицу с вероятностью α , близкой к единице.

Как было показано выше, $\alpha = 3 \cdot 10^{-2}$. Это заставляет предположить, что время, необходимое свободному радикалу для выхода из частицы, определяется не только скоростью диффузии, но и «работой выхода» радикала из латексной частицы. Величина работы выхода определяется либо энергией адсорбции радикала поверхностью латексной частицы, либо разностью теплоты растворения свободного радикала в органической и водной фазе. В последнем случае можно считать, что свободный радикал колеблется в латексной частице, отражаясь от ее стенок. Частота ударов радикала о стены $v = 1/\tau_D = 10^5$ сек⁻¹. Если работа выхода равна E (кал/моль), то скорость выхода радикала из частицы $v_D = 10^5 \exp -E/RT$.

Вероятность выхода из частицы свободного радикала определяется из соотношения скорости выхода из частицы v_D и скорости превращения низкомолекулярного радикала в высокомолекулярный ($v_p = k_p m$, если для такого перехода достаточно присоединить одно мономерное звено). Отсюда

$$\alpha = v_D / (v_D + v_p) \quad \text{или} \quad v_D = \alpha v_p / (1 - \alpha).$$

При 300° К $\alpha = 3 \cdot 10^{-2}$, $v_p = 300$ моль · л⁻¹ сек⁻¹, откуда $v_D = 3 \cdot 10^{-2} \cdot 300 \approx 9$ моль · л⁻¹ сек⁻¹, $E = 5600$ кал/моль.

Выводы

1. Предложены кинетическая схема и уравнение, описывающие кинетику эмульсионной пост-полимеризации в присутствии передатчика цепи.
2. Для пост-полимеризации стирола определена вероятность α выхода из латексной частицы низкомолекулярного радикала, образующегося вследствие реакции передачи на ССl₄ ($\alpha = 0,03$).
3. Высказано предположение о наличии энергетического барьера, препятствующего выходу низкомолекулярных радикалов из латексной частицы.

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

Поступила в редакцию
20 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Ugelstadt, P. Mork, P. Dahl, P. Rangnes, J. Polymer Sci., C27, 49, 1969.
2. А. М. Смирнов, В. И. Луховицкий, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., A14, 202, 1972.
3. I. M. Schulz, I. Romatovsky, Makromolek. Chem., 85, 227, 1965.
4. D. O. Hümmerl, G. Ley, C. Schneider, Advances Chem. Series, 1962, № 34, 60.
5. В. И. Луховицкий, В. В. Поликарпов, А. М. Лебедева, Р. М. Лагунчева, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., A10, 1297, 1968.
6. В. И. Луховицкий, В. В. Поликарпов, А. М. Лебедева, Р. М. Лагунчева, В. Л. Карпов, Химия высоких энергий, 4, 173, 1970, депонир. ВИНИТИ (№ 1207—69 деп.).
7. В. В. Поликарпов, В. И. Луховицкий, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., A14, 1116, 1972.
8. R. A. Gregg, F. R. Mayo, Disc. Faraday Soc., 2, 328, 1947.
9. I. C. Robb, W. I. Kirkham, Trans. Faraday Soc., 57, 1757, 1961.
10. B. D. Boss, E. O. Stejkal, J. Phys. Chem., 71, 1501, 1967.