

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XV

СОЕДИНЕНИЯ

1973

№ 11

УДК 541(64+15):547.538.141

РАДИАЦИОННАЯ ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА
ПРИ БОЛЬШОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЛАТЕКСНЫХ ЧАСТИЦ*Луховицкий В. И., Лебедева А. М., Карпов В. Л.*

Показано, что при радиационно-инициированной полимеризации стирола удельная скорость полимеризации не зависит от числа латексных частиц вплоть до концентрации 10^{16} частиц/мл, что является существенным отличием от эмульсионной полимеризации с использованием вещественных инициаторов. Высказано предположение о том, что падение удельной скорости полимеризации в случае использования вещественных водорастворимых инициаторов при концентрации $>10^{14}$ частиц/мл латекса является следствием реакции передачи цепи на инициатор.

Эмульсионная полимеризация винильных мономеров в присутствии водорастворимых инициаторов изучена достаточно широко. В ряде работ описана зависимость удельной скорости полимеризации, т. е. скорости полимеризации на второй стадии процесса, рассчитанной на одну латексную частицу, от концентрации латексных частиц. Согласно теории Смита – Юэрта, удельная скорость полимеризации должна зависеть от ряда кинетических параметров, но оставаться независимой от концентрации полимерно-мономерных частиц. Однако некоторыми авторами было замечено понижение удельной скорости полимеризации с увеличением числа частиц при эмульсионной полимеризации стирола. Удовлетворительного объяснения этому факту пока не дано, поскольку во всем остальном стирол является «идеальным» мономером, т. е. наиболее полно подчиняющимся основным закономерностям теории Смита – Юэрта.

Смитом [1] была изучена удельная скорость полимеризации стирола в присутствии персульфата калия для широкого интервала концентраций: 10^{12} – 10^{16} частиц/мл латекса. При концентрации 10^{12} – 10^{14} частиц/мл удельная скорость полимеризации оставалась постоянной, а при концентрации выше 10^{14} частиц/мл – постепенно уменьшалась (рис. 1). Понижение удельной скорости полимеризации в присутствии водорастворимых инициаторов при концентрации 10^{14} частиц/мл было установлено также Бовеем [2] и Кольтгоффом [3]. Ван-дер-Гофф [4] наблюдал подобное же явление в случае использования маслорасторимых инициаторов, причем в этом случае падение удельной скорости было более резким, чем с персульфатом. В последние годы появились работы по эмульсионной полимеризации, инициированной ионизирующим излучением. Как показано в [5] на примере радиационно-инициированной полимеризации стирола, свободные радикалы образуются в основном в водной фазе, так как радиационно-химический выход радикалов в мономере и полимере на один – два порядка меньше, чем в воде. По этой причине следует ожидать, что полимеризация стирола в поле ионизирующего излучения должна подчиняться основным зависимостям, присущим эмульсионной полимеризации в присутствии водорастворимых инициаторов [6, 7].

В настоящей статье изложены результаты, полученные при изучении зависимости удельной скорости полимеризации стирола от числа латексных частиц в случае инициирования ионизирующим излучением.

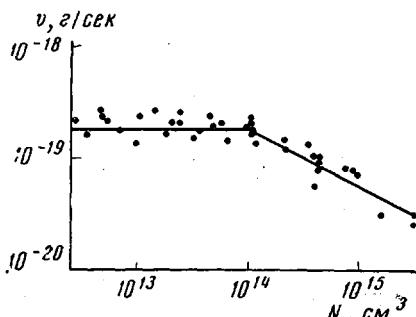


Рис. 1. Зависимость удельной скорости эмульсионной полимеризации стирола, инициированной персульфатом калия, от концентрации латексных частиц

По методике, описанной ранее [6], проведена эмульсионная полимеризация стирола, инициированная γ -излучением, с использованием в качестве эмульгаторов лаурата калия и хлористого цетилпиридиния. Скорость полимеризации измеряли на линейном участке кинетической кривой, а диаметр латексных частиц определяли в конце полимеризации методом светорассеяния. Условия полимеризации меняли в широких пределах: мощность дозы — от 0,6 до 100 рад/сек·мл, концентрация эмульгатора — от

Таблица 1
Удельная скорость v/N полимеризации стирола с эмульгатором лауратом калия

[M] [*] , %	S^{**} , вес. %	Мощность дозы, рад/сек·мл	$T, ^\circ C$	$v^{***} \cdot 10^5$, г/сек·мл эмульсии	$N \cdot 10^{-16}$, частиц/мл	$v/N \cdot 10^{20}$, г/сек
20	2,0	3	25	3,9	0,98	4,0
20	2,0	7	25	5,4	1,6	3,4
20	2,0	15	25	8,7	1,8	4,8
20	2,0	15	25	7,2	1,3	5,5
20	2,0	100	25	22,5	3,9	5,8
20	1,0	7	25	3,3	1,0	3,3
20	3,0	7	25	8,2	2,1	3,9
20	5,0	7	25	10,8	3,1	3,5
10	2,0	5	25	5,4	1,1	4,9
10	2,0	5	25	5,1	1,2	4,2
10	2,0	20	25	8,1	2,3	3,5
10	2,0	20	25	8,0	1,5	5,3
10	5,0	20	25	16,5	3,7	4,5
10	2,0	20	25	7,6	1,2	6,3
10	2,0	20	25	6,3	1,9	3,3
10	3,5	15	25	12,0	2,4	5,0
30	2,0	15	25	9,0	1,9	4,7
30	2,0	15	25	6,7	1,3	5,2
20	2,0	0,6	0	1,0	0,8	1,3
20	2,0	7	0	3,3	2,3	1,4
20	2,0	13	0	4,8	3,5	1,4
20	2,0	17	0	3,9	3,8	1,0
20	2,0	21	0	4,8	4,4	1,1
20	2,0	50	0	4,8	4,5	1,1
20	2,0	7	40	10,0	1,2	8,3
20	2,0	7	60	13,5	0,9	15,0

* $[M]_0$ — концентрация мономера в эмульсии.

** S — концентрация эмульгатора.

*** v — скорость полимеризации.

1 до 5%, температура — от 0 до 60°, содержание мономера в эмульсии — от 10 до 30%. Экспериментальные данные представлены в табл. 1 и 2. Видно, что при концентрации полимерно-мономерных частиц порядка 10^{14} — 10^{16} в 1 мл латекса, т. е. в области довольно резкого падения удельной скорости в случае применения вещественных инициаторов, удельная скорость полимеризации при радиационном способе инициирования остается практически постоянной. Независимость удельной скорости полимеризации от числа латексных частиц отчетливо видна как в случае анионного, так и катионного эмульгаторов.

Для объяснения причин падения удельной скорости полимеризации стирола с персульфатом калия Смитом было выдвинуто предположение о том, что при большом количестве латексных частиц лимитирующей стадией процесса становилась диффузия стирола от мономерной капли к латексной частице через водную фазу. Однако Флори [7] теоретически было показано, что диффузия мономера к латексным частицам идет с достаточным высокой скоростью. В случае правильности предположения Смита удельная скорость полимеризации при радиационном способе инициирования также оказалась бы зависимой от концентрации латексных частиц,

что экспериментально не наблюдалось. Следовательно, диффузия не может являться лимитирующей стадией эмульсионной полимеризации.

Полученные нами экспериментальные данные противоречат также предположению, высказанному Кучановым [8], по мнению которого падение удельной скорости при большой концентрации частиц может быть связано с обрывом находящихся на поверхности макрорадикалов при столкновении латексных частиц, недостаточно защищенных эмульгатором.

Таблица 2

Удельная скорость полимеризации стирола с эмульгатором хлористым цетилпиридинием (ЦПХ) при 25° и $[M]_0 = 20\%$

$[ЦПХ]$ в водной фазе, вес. %	Мощность дозы, рад/сек·мл	$v \cdot 10^5$, г/сек·мл эмульсии	$N \cdot 10^{-15}$, частиц/мл	$v/N \cdot 10^{20}$, г/сек
2,0	15	2,1	1,7	1,2
2,0	15	1,8	1,5	1,2
2,7	15	2,1	2,4	0,9
3,5	15	2,4	2,2	1,1
3,5	15	2,4	2,5	1,0
3,5	15	2,4	2,7	0,9
5,0	15	3,0	2,5	1,2
5,0	15	3,0	3,4	0,9
5,0	3	1,8	1,5	1,2
5,0	3	1,8	1,3	1,4
5,0	8	2,7	1,7	1,6
5,0	68	5,4	5,6	1,0
5,0*	15	3,6	3,0	1,2

* $[M]_0 = 30\%$.

В таком случае, если частицы преодолеют энергетический и механический барьеры и приближаются на расстояние, достаточное для реагирования свободных радикалов, то они должны коалесцировать с выигрышем свободной энергии. Если же слияние частиц с уменьшением общей поверхности не произойдет, то частицы будут связаны силами химической связи, которые приблизительно на два порядка больше сил, приводящих частицы в броуновское движение. Однако при γ -инициированной эмульсионной полимеризации стирола подобные явления не были замечены.

Таким образом, падение удельной скорости эмульсионной полимеризации наблюдалось только в случае присутствия в системе вещественных инициаторов. Для объяснения изложенного выше различия в поведении удельных скоростей можно предположить, что при концентрации латексных частиц больше 10^{14} частиц/мл происходит реакция между радикалом латексной частицы и молекулой инициатора. Возможность реакции передачи цепи на инициатор становится весьма вероятной, если учесть, что свободный радикал, в соответствии с теорией Медведева [9], подтвержденной рядом экспериментальных работ [10, 11], находится на поверхности латексной частицы. Вклад реакции передачи на инициатор растет с увеличением числа частиц. Действительно, если принять, что вероятность реакции обрыва вследствие попадания второго радикала в латексную частицу

$$P_0 = \frac{1}{\tau_0} = \frac{2k_1 I}{N},$$

где τ_0 — интервал времени между попаданием двух радикалов в латексную частицу, N — концентрация частиц, k_1 — константа скорости распада инициатора, I — концентрация инициатора, а вероятность реакции передачи цепи

$$P_{\pi} = \frac{1}{\tau_{\pi}} k_{\pi} I,$$

где τ_p — время, необходимое для протекания реакции передачи между радикалом, находящимся в латексной частице, и инициатором, k_p — константа скорости реакции передачи на инициатор, то отношение этих вероятностей будет пропорционально количеству латексных частиц

$$\frac{P_p}{P_0} = \frac{k_p I N}{2k_i I} = \frac{k_p N}{2k_i}$$

Следовательно, начиная с некоторой концентрации латексных частиц, вклад реакции передачи должен стать весьма существенным. Образующийся при реакции передачи низкомолекулярный радикал может с некоторой вероятностью α выйти из латексной частицы. Следствием реакции передачи цепи на инициатор с выходом свободного радикала в объем является понижение средней концентрации радикалов в латексных частицах

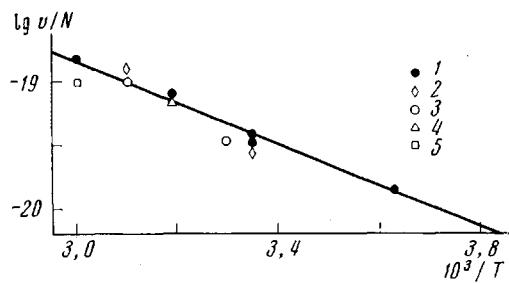


Рис. 2. Удельная скорость полимеризации стирола с эмульгатором лауратом калия при различных температурах; инициатор — γ (1), $K_2S_2O_8$ (2); литературные данные: 3 — [15], 4 — [16], 5 — [10]

цах и соответственно падение удельной скорости полимеризации. Если предположить, что время пребывания свободного радикала в латексной частице, определяемое реакцией передачи цепи с последующим выходом образовавшегося радикала в объем, меньше времени жизни радикала, определяемого попаданием первичного радикала в латексную частицу из водной фазы ($\alpha P_p / P_0 \gg 1$), то скорость полимеризации на второй стадии, как это показано в работе [12], пропорциональна концентрации латексных частиц в степени 0,5. Соответственно удельная скорость полимеризации также должна быть пропорциональна числу частиц в степени —0,5. Рассчитанная нами по данным Смита зависимость удельной скорости полимеризации при концентрации $> 10^{14}$ частиц/мл точно соответствует указанному значению.

Зависимость удельной скорости γ -инициированной полимеризации стирола от температуры в координатах Аррениуса представлена на рис. 2. По тангенсу угла наклона рассчитана энергия активации роста цепи, которая оказалась равной 7,5 ккал/моль, что лежит в интервале значений, приводимых в литературе [13, 14]. На рис. 2 показаны также значения удельных скоростей полимеризации стирола, полученные рядом авторов при химическом способе инициирования [10, 15, 16]. Из рисунка видно, что значения удельных скоростей полимеризации стирола при инициировании как ионизирующими излучениями, так и вещественными инициаторами (но при концентрации латексных частиц $< 10^{14}$ частиц/мл) близки. Таким образом, условия роста полимерной цепи в латексных частицах (концентрация радикалов и мономера, скорость роста) в обоих случаях одни и те же.

Из основного уравнения Смита — Юэрта

$$v = \gamma k_p N [M],$$

где v — скорость полимеризации на второй стадии процесса, k_p — константа скорости роста полимерной цепи, $[M]$ — концентрация мономера в латексной частице, используя экспериментальные значения v и N для радиационно-инициированной эмульсионной полимеризации стирола, приведенные в табл. 1 и 2, и принимая $[M]=6$, была рассчитана k_p . При использовании анионного эмульгатора лаурата калия величина k_p оказалась порядка 100 л/моль·сек, а с катионным эмульгатором хлористым пентил-пиридинием ~20 л/моль·сек. Учитывая большой разброс имеющихся в литературе значений k_p полистирольной цепи [13, 14], можно считать, что полученные нами величины лежат в пределах значений, приводимых в литературе. Однако различие констант скоростей для анионного и катионного эмульгаторов, возможно, связано со специфическим действием эмульгатора на растущую полимерную цепь.

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

Поступила в редакцию
21 II 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. W. V. Smith, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 3695, 1948.
2. F. A. Bovey, I. M. Kolthoff, A. J. Media, E. J. Meehan, Emulsion Polymerisation, N. Y., 1955, p. 194.
3. I. M. Kolthoff, E. J. Meehan, C. W. Cagg, J. Polymer Sci., **7**, 577, 1951.
4. B. M. E. van der Hoff, J. Phys. Chem., **60**, 1250, 1956.
5. J. W. Vanderhoff, E. B. Bradford, H. L. Tarkowski, B. W. Wilkins, J. Polymer Sci., **50**, 265, 1961.
6. В. И. Луховицкий, В. В. Поликарпов, А. М. Лебедева, Р. М. Лагуцева, В. Л. Карпов, Химия высоких энергий, **4**, 173, 1970.
7. P. I. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
8. С. И. Кучанов, Симпозиум по эмульсионной полимеризации, Одесса, 1969, стр. 3.
9. С. С. Медведев, П. М. Хомиковский, А. П. Шейнкер, Е. В. Заболотская, Г. Д. Бережной, Проблемы физической химии, вып. I, Госхимиздат, 1958.
10. D. J. Williams, M. R. Grancio, J. Polymer Sci., **8**, A-1, 2617, 1970.
11. K. Preston, D. Williams, Polymer Preprints, **12**, 464, 1971.
12. В. И. Луховицкий, А. М. Смирнов, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., **A14**, 202, 1972.
13. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, «Химия», 1965.
14. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженикинс, П. Оньой, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961.
15. W. V. Smith, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 4077, 1949.
16. D. Robb, J. Polymer Sci., **7**, A-1, 417, 1969.