

УДК 541.64:547.398

**РАДИАЦИОННО-ИНИЦИИРОВАННАЯ ЭМУЛЬСИОННАЯ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА**

***В. В. Поликарпов, В. И. Луховицкий, Р. М. Поздеева,  
В. Л. Карпов***

Изучена  $\gamma$ -инициированная эмульсионная полимеризация акрилонитрила (АН) в присутствии хлористого цетилпиридина, К-30 и лаураата калия. Определена зависимость числа частиц и скорости полимеризации от концентрации эмульгатора, мощности дозы и температуры. Показано, что при высоких концентрациях катионного эмульгатора число частиц растет по ходу полимеризации, а в присутствии анионного и низких концентрациях катионного эмульгаторов – остается постоянным. На основании полученных результатов предложена качественная картина эмульсионной полимеризации АН, основанная на окклюзионной теории.

Химически инициированная эмульсионная полимеризация акрилонитрила (АН) изучена главным образом в пределах его растворимости в воде [1–3], лишь в [4] приведены данные по полимеризации АН в эмульсии, содержащей около 30% АН. Данные по кинетике эмульсионной полимеризации АН, полученные различными авторами, не укладываются в рамки «классической» теории Смита – Юэрта.

Радиационно-инициированная эмульсионная полимеризация АН изучена очень мало: в [5, 6] показана возможность проведения полимеризации с высокими скоростями при концентрации эмульгатора выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ), в [7] показана возможность проведения эмульсионной полимеризации при концентрациях эмульгатора ниже ККМ. В этих работах нет подробных кинетических данных.

В настоящей работе изложены результаты исследования эмульсионной полимеризации АН, инициированной  $\gamma$ -излучением.

**Экспериментальная часть**

АН (ГОСТ 11097-64) переконденсировали при атмосферном давлении; для полимеризации использовали среднюю фракцию. Хлористый цетилпиридиний (ЦПХ) (МРТУ 6-09-995-64), эмульгатор К-30 (смесь алкилсульфонатов среднего состава  $C_{15}H_{31}SO_3Na$ ), лауриновую кислоту (МРТУ 6-09-4211-67), едкое кали (Chempol); ДМФА (в/с Союзхимэкспорт) применяли без дополнительной очистки.

Полимеризацию АН проводили в основном в дистанционных дилатометрах, устройство, методика заполнения и облучения которых описана в [8]. Некоторые эксперименты проводили в ампулах, методика заполнения и облучения аналогична приведенной в [9].  $M_w$  поликарилонитрила рассчитывали по формуле  $[\eta] = 2,33 \cdot 10^{-4} M_w^{0.75}$  [10]. Размер латексных частиц определяли методом светорассеяния [11].

**Результаты и обсуждение**

На рис. 1 показаны кинетические кривые эмульсионной полимеризации АН в присутствии двух эмульгаторов: катионного – цетилпиридиния хлористого (ЦПХ), и анионного – лаураата калия (ЛК). Кривые имеют

Таблица 1

**Состояние полимеризата при различных концентрациях АН и эмульгатора  
в исходной эмульсии  
(25°, I=9 рад/сек)**

Эмульгатор	$c_e$ , %	[АН], об. %	Весовое соотношение фаз	Степень конверсии, %	Количество полимера в виде латекса, %	Количество полимера в виде коагулюма, %
			органическая водная			
ЦПХ	1,0	30	1 3,1	86,3	85,0	15,0
	1,0	10,0	0	90,0	100,0	0
	0,5	30,0	1 3,1	89,0	80,0	20,0
	0,5	20,0	1 6,4	94,0	90,0	10,0
	0,5	20,0	1 6,4	46,0	90,2	9,8
	0,5	10,0	0	85,0	100,0	0
	0,02	20,0	1 6,4	95,0	42,0	58,0
	0,02	10,0	0	80,0	100,0	0
ЛК	1,0	20,0	1 6,4	92,0	0	100,0
	0,02	10,0	0	80,0	0	100,0
К-30	1,0	10,0	0	90,0	0	100,0
	0,5	20,0	1 6,4	86,0	91,0	9,0
	0,02	20,0	1 6,4	90,0	40,0	60,0
	0,02	10,0	0	85,0	100,0	0

вид, характерный для гетерогенной полимеризации, т. е. скорость полимеризации  $v$  нарастает с конверсией. Однако в пределах 30–60% конверсии скорость изменяется несущественно. В дальнейшем за скорость полимеризации принимали среднюю скорость на этом участке. Из рисунка видно, что полимеризация в присутствии катионного эмульгатора протекает быстрее, чем в присутствии анионного.

При использовании  $\gamma$ -излучения инициирование и полимеризация могут протекать как в водной (насыщенном водном растворе АН), так и в органической фазах, если концентрация АН в эмульсии выше его растворимости в воде. Как видно из табл. 1, состояние полимеризата зависит от вида и концентрации эмульгатора  $c_e$  и концентрации мономера [M] в исходной системе. В присутствии ЛК образуются дисперсии (при конверсии 80–90%). При использовании ЦПХ (0,02–1%) и К-30 (0,02–0,5%) образуются латексы, если исходные смеси не содержат капель мономера. В смесях, содержащих органическую фазу, паряду с латексом образуется коагулум, причем количество коагулума увеличивается с уменьшением концентрации эмульгатора и с ростом соотношения фаз. Следует, однако, отметить, что при концентрации К-30 1% и выше полимер образуется только в виде суспензии.

Чтобы исключить влияние коагулума, исследование влияния различных параметров на размеры и число частиц проводили при концентра-

циях АН ниже предела растворимости. На рис. 2 показано влияние концентрации ЦПХ и К-30 на число частиц при двух мощностях дозы (9 и 2 рад/сек). Число частиц не зависит от мощности дозы I и пропорционально концентрации ЦПХ в степени 0,6. При использовании эмульгатора К-30 число частиц возрастает с изменением концентрации эмульгатора в пределах от 0,02 до 0,2%; в области концентраций эмульгатора 0,2–0,5% (для К-30 НКМ=0,2%) достигается предельное число частиц

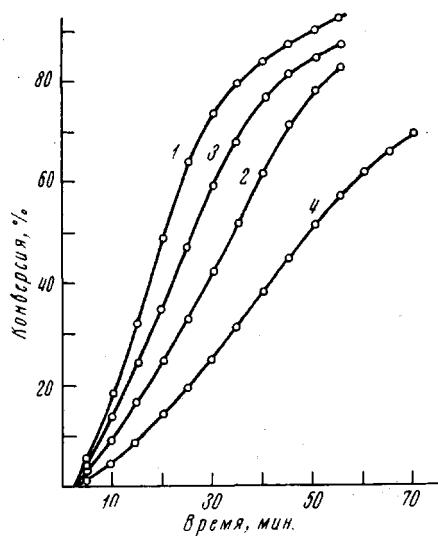


Рис. 1

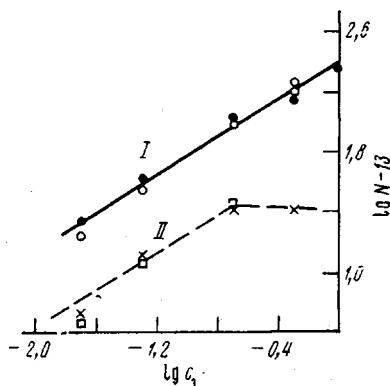


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые  $\gamma$ -ионизированной эмульсионной полимеризации АН,  $I=16$  рад/сек,  $25^\circ$ ,  $[АН]=20\%$ ;  $[ЦПХ]=0,5$  (1),  $0,02\%$  (2),  $[ЛК]=1$  (3) и  $0,02\%$  (4)

Рис. 2. Зависимость числа частиц ( $мл^{-1}$ ) от концентрации (%) эмульгатора ЦПХ (I) и К-30 (II),  $25^\circ$ ;  $I=9$  (●, □) и  $2$  рад/сек (○, ×);  $[АН]=7,5$  об. %

и при дальнейшем увеличении концентрации К-30 происходит коагуляция.

Изменение числа частиц с конверсией зависит как от типа эмульгатора, так и от его концентрации в водной фазе (рис. 3). При высоких концентрациях ЦПХ число частиц пропорционально степени конверсии, причем диаметр частиц практически остается постоянным, что подтверждают приводимые ниже данные ( $[АН]=7,5\%$ ;  $c_0=0,5\%$ ;  $I=9$  рад/сек;  $25^\circ$ ).

Степень конверсии, %	19,0	34,4	54,2	69,7	78,1	82,1	89,5
Диаметр частиц, Å	367	347	363	362	364	362	371

При низких концентрациях ЦПХ диаметр частиц растет с конверсией, а их число при конверсии выше 20% остается постоянным. При использовании К-30 как при низких (0,05%), так и при высоких концентрациях (0,5%) число частиц практически постоянно при изученных степенях конверсии (выше 20%).

Скорость полимеризации в присутствии незначительных количеств эмульгатора существенно выше, чем в отсутствие эмульгатора. Так в смеси, состоящей из 20% АН и 80% воды, в отсутствие эмульгатора  $v=-0,9$  мг/мл эмульсии·мин, а в присутствии 0,01% ЦПХ – 2,6 мг/мл эмульсии·мин. При дальнейшем повышении концентрации эмульгатора скорость полимеризации меняется незначительно, причем зависимость скорости от концентрации эмульгатора практически одинакова как для анионного, так и катионного типа:  $v \sim c_0^{0,12}$  для ЦПХ;  $v \sim c_0^{0,15}$  для К-30 и ЛК (рис. 4).

Изучена зависимость скорости полимеризации от мощности дозы в пределах от 2,5 до 55 рад/сек при  $[ЦПХ]=0,02\%$  и  $[АН]=20\%$ . Зависимость скорости от мощности дозы в логарифмических координатах (рис. 5) не линейна. В интервалах мощностей дозы от 2,5 до 16 и от 16 до 55 рад/сек зависимость можно выразить как  $v \sim I^{0,8-1,0}$  и  $v \sim I^{0,3-0,4}$  соответственно. Таким образом, с ростом мощности дозы ее влияние на скорость полимеризации понижается.

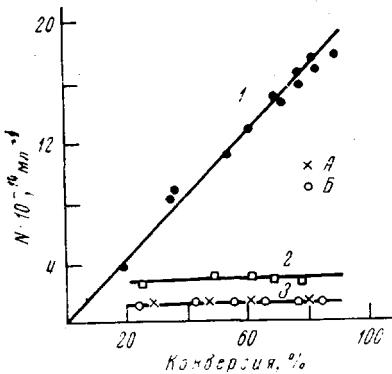


Рис. 3

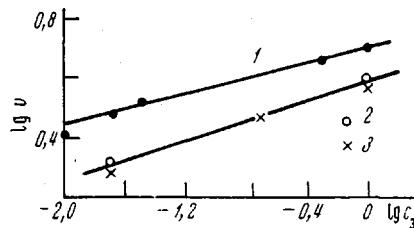


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость числа частиц от степени конверсии,  $25^\circ$ ;  $I=9$  рад/сек;  $[АН]=7,5$  об.%; 1 -  $[ЦПХ]=0,5\%$ , 2 -  $[К-30]=0,5\%$ , 3 -  $[ЦПХ]=-0,02\%$  (A),  $[К-30]=0,05\%$  (B)

Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации ( $\text{мг}/\text{мл}$  эмульсии-мин) от концентрации эмульгатора,  $25^\circ$ ;  $I=16$  рад/сек;  $[АН]=20\%$ ; 1 - ЦПХ, 2 - К-30, 3 - ЛК

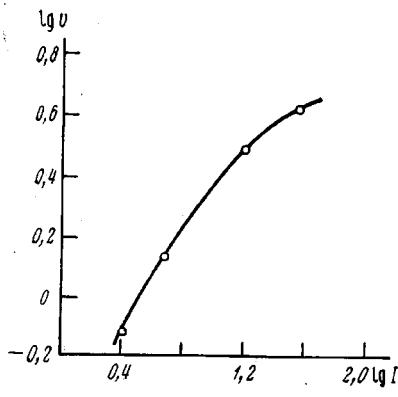


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации от мощности дозы,  $25^\circ$ ,  $[ЦПХ]=0,02\%$ ,  $[АН]=20\%$

Аналогичная зависимость найдена при полимеризации АН в массе и водных растворах [12]. Однако показатель степени мощности дозы в [12] начинает снижаться при 5 рад/сек.

Скорость полимеризации существенно возрастает с ростом температуры. Так, при изменении температуры от 25 до  $55^\circ$  скорость возрастает более чем в два раза (рис. 6). Вычисленная по данным рис. 6 кажущаяся энергия активации составляет 7 ккал/моль, что довольно близко к суммарной энергии активации фотополимеризации АН в растворе ДМФА (5 ккал/моль), приведенной в [13].

При «классической» эмульсионной полимеризации ее скорость не зависит от соотношения фаз, т. е. полимеризация в органической фазе практически не имеет места. В случае  $\gamma$ -ионизированной эмульсионной полимеризации АН полимеризация имеет место в обеих фазах, в связи с чем скорость полимеризации зависит от концентрации свободного мономера в исходной эмульсии. Как видно из рис. 7, на эту зависимость влияет концентрация эмульгатора. При низком содержании эмульгатора (0,02%) скорость возрастает при изменении концентрации АН от 10 до 15% в 1,4 раза и далее остается практически постоянной. При высоком

содержании ЦПХ (0,5%) в интервале концентраций АН от 10 до 20% скорость возрастает в 1,8 раза, а далее меняется менее значительно.

Из табл. 2 видно, что молекулярный вес несколько снижается с ростом концентрации эмульгатора, мощности дозы и возрастанием степени конверсии и растет с ростом концентрации мономера в исходной смеси и температурой.

Полученные зависимости заметно расходятся с приведенными в [1–4]: зависимость скорости полимеризации от скорости инициирования непостоянна и меняется с мощностью поглощенной дозы. В отличие от [1]

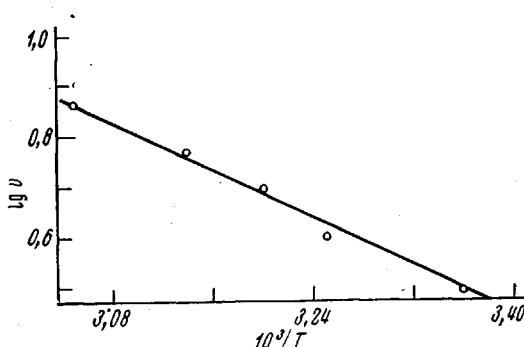


Рис. 6

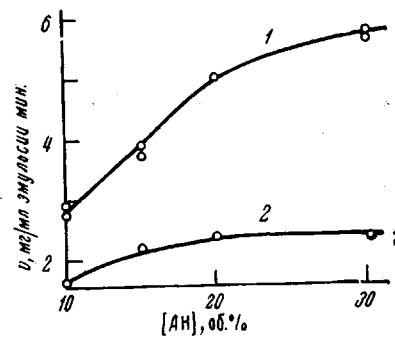


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость скорости полимеризации от температуры,  $I=16 \text{ рад/сек}$ ; [ЦПХ] = 0,02%; [АН] = 20%

Рис. 7. Зависимость скорости полимеризации от концентрации АН в реакционной смеси, 25°;  $I=12 \text{ рад/сек}$ ; [ЦПХ] = 0,5 (1), 0,02% (2)

число частиц при высоких концентрациях (0,5%) катионного эмульгатора растет по ходу полимеризации (рис. 3), при этом их размеры практически не изменяются. При низких концентрациях ЦПХ и во всем

Таблица 2

Зависимость  $\bar{M}_v$  от условий полимеризации

Эмульгатор	$c_{\text{э}}, \%$	[АН], %	$I, \text{рад/сек}$	$T, ^\circ\text{C}$	Степень конверсии, %	$\bar{M}_v \cdot 10^{-4}$
ЦПХ	0,05	7,5	9,0	25	87,0	7,9
	0,05	7,5	2,0	25	70,0	10,0
	0,5	7,5	9,0	25	19,0	9,3
	0,5	7,5	9,0	25	54,2	7,8
	0,5	7,5	9,0	25	82,0	7,0
	0,5	10,0	12,0	25	78,5	9,0
	0,5	15,0	12,0	25	82,0	13,0
	0,5	20,0	12,0	25	81,5	16,0
	0,5	30,0	12,0	25	70,5	20,0
	0,5	20,0	16,0	35	93,0	15,0
	0,5	20,0	16,0	55	86,0	19,0
К-30	0,05	7,5	9,0	25	70,0	8,5
	0,5	7,5	9,0	25	72,0	7,9

изученном интервале концентраций К-30 число частиц, начиная с малых степеней конверсии, остается практически постоянным. В отличие от [2, 3] не наблюдается запределивания числа частиц в полностью заполимеризованных латексах в широких пределах концентраций ЦПХ (0,01–1%), число частиц пропорционально концентрации ЦПХ в сте-

пени 0,6. Примерно такая же зависимость найдена и для К-30 до  $c_2 = -0,2 - 0,5\%$ , при дальнейшем увеличении концентрации К-30 в отличие от [2, 3], где имело место запределивание, наблюдается коагуляция.

Возможной причиной расхождений с литературными данными являются различия в способе инициирования. В [1–4] в качестве инициатора использовали персульфат аммония, генерирующий свободные радикалы в водной фазе или на поверхности латексных частиц. В нашей работе под действием  $\gamma$ -излучения свободные радикалы возникали как в водной, так и в органической фазе. Кроме того, персульфат оказывал влияние на устойчивость латексных частиц, увеличивая ионную силу раствора.

Установленные нами данные не укладываются в рамки теории «идеальной» эмульсионной полимеризации, что связано, по-видимому, с большой растворимостью АН в воде и нерастворимостью мономера в полимере.

Одним из возможных подходов для объяснения полученных данных является рассмотрение процесса эмульсионной полимеризации АН с точки зрения окклюзионной теории гетерогенной полимеризации мономеров, не растворимых в собственном полимере [14]. Согласно этой теории, образующийся в водной фазе полимерный радикал выделяется из этой фазы в виде плотно свернутого клубка. Средняя величина реакционной способности радикала будет понижаться при увеличении размеров клубка, при слипании клубков между собой и с частицей.

В присутствии поверхностно-активных веществ (эмульгаторов) качественно картину полимеризации можно представить следующим образом. Рост полимерной цепи начинается в водной фазе, количество возникающих полимерных цепей пропорционально скорости инициирования. Образующиеся полимерные радикалы (клубки) стабилизуются имеющимся в системе эмульгатором (при полимеризации в отсутствие эмульгатора макрорадикалы уже на ранней стадии слипаются и выпадают в осадок). Так как активность радикала в клубке, определяемая доступом мономера к активному концу, выше чем в осадке, скорость полимеризации в присутствии эмульгаторов выше. По мере роста клубка скорость полимеризации в нем понижается вследствие возрастающих затруднений для диффузии мономера к радикалу и становится достаточно малой, что эквивалентно обрыву по первому порядку.

Образование полимерных частиц происходит вследствие слипания этих клубков по механизму, описанному в [15]. Если слипание происходит на той стадии роста, когда скорость полимеризации в клубке достаточно мала, то это не скажется в заметной мере на общей скорости полимеризации.

При высоких концентрациях ЦПХ (0,5%) при достижении частицей определенных размеров степень насыщения ее поверхности эмульгатором становится достаточной для предотвращения ее слипания с новыми полимерными клубками и другими частицами, чем, по-видимому, и объясняется постоянство размеров частиц.

При низком содержании ЦПХ (0,05%) количества эмульгатора недостаточно для предотвращения слипания вновь образующихся клубков с уже имеющимися латексными частицами. Вследствие этого при достижении определенной концентрации латексных частиц новые частицы не образуются.

Отличия, наблюдавшиеся в присутствии анионных эмульгаторов (образование суспензии в присутствии ЛК, коагуляция при повышенных концентрациях К-30 и постоянство числа частиц в ходе полимеризации при концентрации 0,01–0,5%), вероятно, связаны с меньшим стабилизирующим действием анионных эмульгаторов. Возможно, что различие связано и со специфическим воздействием радиации на устойчивость полимеризующихся латексов [9, 16].

Предложенная качественная картина позволяет объяснить независимость числа частиц от мощности инициирования (поскольку число частиц определяется только концентрацией и видом эмульгатора) и почти линейную зависимость скорости от мощности дозы (поскольку принимается обрыв по первому порядку).

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

Поступила в редакцию  
17 VII 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. M. Thomas, E. Gleason, G. Mino, J. Polymer Sci., 24, 43, 1957.
2. Zenzi Izumi, Hiroshi Kiuchi, Masamoto Watanabe, J. Polymer Sci., 5, A-1, 455, 1967.
3. Zenzi Izumi, J. Polymer Sci., 5, A-1, 469, 1967.
4. H. Cherdron, Kunststoffe, 50, 568, 1960.
5. G. Ley, C. Schneider, D. O. Hummel, Polymer Preprints, 7, 725, 1966.
6. G. Ley, D. O. Hummel, C. Schneider, Advances Chem., 66, 184, 1967.
7. В. И. Луховицкий, А. М. Смирнов, А. М. Лебедева, В. В. Поликарпов, К. Г. Глазкова, Р. М. Поздеева, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., A13, 173, 1971.
8. В. И. Луховицкий, В. В. Поликарпов, А. М. Лебедева, Р. М. Лагучева, В. Л. Карпов, Химия высоких энергий, 4, 173, 1970.
9. В. И. Луховицкий, В. В. Поликарпов, А. М. Лебедева, Р. М. Лагучева, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., A10, 835, 1968.
10. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 326.
11. И. Я. Слоним, Оптика и спектроскопия, 8, 98, 1960.
12. A. Chapiro, Radiation Chemistry of Polymeric Systems, Interscience Publishers, 1962, p. 205.
13. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, т. 1, «Химия», 1965, стр. 261.
14. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых мономеров, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 129.
15. Полимеризационные пленкообразователи, под ред. В. И. Елисеевой, «Химия», 1971, стр. 16.
16. А. М. Смирнов, В. И. Луховицкий, В. Л. Карпов, Химия высоких энергий, 5, 470, 1971.