

УДК 541(64+182)

ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ СЛАБЫХ ИНГИБИТОРОВ

Г. П. Гладышев, В. А. Попов, Е. И. Пеньков

Исследовано влияние химической активности ингибиторов и некоторых параметров эмульсионного процесса (растворимости мономера и ингибитора в водной фазе и латексных частицах, числа частиц, скорости генерирования первичных радикалов) на кинетику эмульсионной полимеризации стирола и метилметакрилата. Показано, что скорость и степень полимеризации стирола в эмульсии обратно пропорциональны количеству *m*-динитробензола.

Изучению реакций ингибирования в гомогенных радикальных процессах посвящено значительное число работ [1, 2]. В последние годы развиты методы определения ингибирующей активности малореакционноспособных соединений при полимеризации в высоковязких и гетерогенных средах, где из-за низкой подвижности макрорадикалов усиливается относительная эффективность подобных ингибиторов [3–5].

Можно было полагать, что присутствие слабых ингибиторов специфическим образом отразится также на кинетике эмульсионной полимеризации, где вследствие разделения растущих цепей по отдельным ячейкам (латексным частицам) происходит ограничение реакции обрыва пространственными факторами. Подобные исследования представляют несомненный практический и теоретический интерес, поскольку позволяют целенаправленно регулировать процессы эмульсионной полимеризации, получать данные о реакционной способности ряда соединений, изучать топохимию элементарных реакций и т. п.

В настоящей работе изучена эмульсионная полимеризация стирола и метилметакрилата (ММА) в присутствии ингибиторов — хлористого аллила (ХА), дифениламина (ДФА), нитробензола (НБ), *m*-динитробензола (ДНБ), гидрохинона (ГХ) и пирогаллола (ПГ).

Экспериментальная часть *

Стирол и ММА промывали раствором NaOH, затем водой, сушили хлористым кальцием и дважды перегоняли; т. кип. 57,0°/40 tor, n_D^{20} 1,5445 для стирола и т. кип. 61,0°/200 tor, n_D^{20} 1,4316 для ММА. ХА и НБ перегоняли; т. кип. 45°, n_D^{20} 1,4157 для ХА; т. кип. 210°, n_D^{20} 1,5525 для НБ. ДФА и ДНБ дважды перекристаллизовывали из изопропилового спирта; т. пл. 54° для ДФА и 90° для ДНБ, ГХ и ПГ сублимировали.

Инициаторы — персульфат калия и динитрил азотомасляной кислоты (ДАК) — дважды перекристаллизовывали из воды и изопропилового спирта соответственно. В качестве эмульгаторов использовали сульфанол и Е-30.

Кинетику эмульсионной полимеризации в отсутствие кислорода изучали дилатометрически на установке, описанной в [6]. Индукционный период в присутствии ингибиторов не наблюдался. Гомогенную полимеризацию, инициированную ДАК, проводили в обычных дилатометрах [3].

* В экспериментальной работе принимала участие Л. И. Соколова.

Степень полимеризации полистирола определяли из вискозиметрических данных по формуле, полученной для нефракционированного полимера [7]: $[\eta] = 4,61 \cdot 10^{-3} \bar{P}^{0,73}$.

Размер латексных частиц определяли методом светорассеяния на фотоколориметре ФЭК-56. Растворимость ДНБ в эмульсионных системах определяли по реакции с ацетоном в щелочной среде колориметрическим методом; чувствительность метода — 1 мкг [8]. Растворимость ГХ определяли колориметрическим методом [9].

Результаты и их обсуждение

ХА и ДФА не влияют, а НБ оказывает слабое воздействие на скорость гомогенной полимеризации стирола. В присутствии ДНБ наблюдается существенное замедление процесса. Влияние ДНБ на скорость полимеризации стирола в масце при 60° ($[ДАК] = 0,28 \cdot 10^{-2}$ моль/л) приведено ниже.

$[ДНБ] \cdot 10^2$, моль/л	0,26	0,52	0,90	1,29	1,81
Скорость ингибиранной полимеризации	1,74	1,11	0,92	0,82	0,67
$w_{инг} \cdot 10^6$, моль/л·сек					
$w_{инг}/w_{нейт}$	0,48	0,31	0,21	0,17	0,13

Методом Кайса [2] для ДНБ найдено отношение $k_o/k_p k_{инг} = 0,455 \cdot 10^3$, где k_o , k_p и $k_{инг}$ — константы скоростей обрыва, роста цепи и ингибиования соответственно. Если принять $k_o/k_p(60^\circ) = 0,4 \cdot 10^6$ [10], то получим значение $k_{инг(60^\circ)} = 880$ л/моль·сек, согласующееся с данными работы [11]. При ингибиранной полимеризации стирола для НБ $k_{инг(50^\circ)} = 30$ л/моль·сек [11], для ДФА $k_{инг(60^\circ)} < 0,1$ л/моль·сек [12]. Так как ХА подобно ДФА не замедляет гомогенную полимеризацию стирола, то для него можно принять $k_{инг} < 0,1$ л/моль·сек. Следовательно, взятые соединения отличаются по ингибирующей активности на несколько порядков.

Рассмотрим влияние ингибиторов на кинетику эмульсионной полимеризации нерастворимых в воде мономеров в присутствии водорастворимых инициаторов, когда процесс приближается к идеальной эмульсионной полимеризации [13] и с количественной стороны описывается теорией Смита — Юэрта. Сделаем допущение, что водонерастворимый ингибитор находится в латексных частицах. Тогда обрыв растущих цепей в частице может протекать по двум механизмам — при взаимодействии с первичными радикалами и молекулами ингибитора. Если время пребывания активного растущего радикала в частице, обусловленное реакцией с ингибитором, много меньше интервала времени между двумя попаданиями первичных радикалов в частицу, то преобладает линейный обрыв. В свою очередь время жизни макрорадикала в частице зависит от активности ингибитора и его концентрации в частице, соотношения числа частиц в системе и скорости генерирования свободных радикалов в жидкой фазе и т. п.

Ниже представлены примеры, иллюстрирующие влияние данных факторов на эмульсионную полимеризацию стирола.

Число латексных частиц N и их средний радиус r после периода постоянной скорости равны $1,42 \cdot 10^{15}$ мл⁻¹ и $3 \cdot 10^{-6}$ см (таблица). При скорости образования радикалов из $K_2S_2O_8$ $0,98 \cdot 10^{11}$ радикалов/мл·сек [14] второй радикал попадает в частицу через $\tau_1 \approx 145$ сек. Можно показать, что время, за которое происходит обрыв в частице при попадании второго радикала, ничтожно мало — порядка 10^{-3} сек. Следовательно, время жизни растущей цепи составит ~ 145 сек.

Пример 1. Ингибитор является очень малоактивным, например $k_{инг} = 0,1$ л/моль·сек = $1,66 \cdot 10^{-22}$ мл/молекул·сек. Примем общую концентрацию ингибитора равной $0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Как видно из таблицы, в присутствии ингибиторов число и размер частиц практически не изменяются. Тогда при допущении о распределении ингибитора в частицах концентрация его в частице составит $[Z] = 2,12 \cdot 10^8$ молекул. Скорость обрыва макрорадикала при взаимодействии с ингибитором в единице объема

частиц равна

$$w_{oR'Z} = \frac{k_{\text{инг}}}{4} \frac{[Z]_r [R']_r}{3 \pi r^3} = 3,12 \cdot 10^{-3} \text{ молекул/мл·сек},$$

где $[R']_r$ — число радикалов в частице, равное единице. Если бы обрыв происходил только при реакции с ингибитором, то время жизни растущей цепи составило бы $\tau_2 = 320$ сек. Так как $\tau_2 > \tau_1$, то преобладает гибель радикалов по реакции $R' + R'$, и влияние ингибитора выражается в слабом замедлении процесса.

Эмульсионная полимеризация стирола при 60°

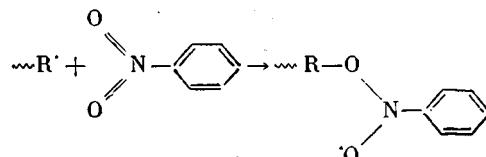
Количество эмульгатора, % к воде	$[K_2S_2O_8]$, % к стиролу	Ингибитор Z	$[Z] \cdot 10^2$, моль/л	$N \cdot 10^{15}$, мл $^{-1}$	$r \cdot 10^6$, см	c^* , моль/л	w, %/мин	$P \cdot 10^{-4}$
1% сульфанола	0,1	—	—	1,42	3,0	4,05	1,90	2,95
		ХА	1,300	1,35	<3,0	—	1,30	2,10
		ДФА	0,590	1,60	<3,0	—	1,00	1,75
		НБ	0,370	1,20	3,1	—	0,50	0,82
		НБ	0,740	1,40	<3,0	—	0,31	0,46
		НБ	1,110	—	—	—	0,22	0,34
		ДНБ	0,054	1,25	3,3	3,9	0,12	0,65
		ДНБ	0,080	1,35	3,1	4,1	0,08	0,45
		ДНБ	0,108	1,40	3,0	4,0	0,056	0,33
		ДНБ	0,216	1,10	3,5	3,8	0,027	0,17
0,5% сульфанола	0,2	—	—	0,65	4,5	—	1,2	—
		НБ	0,740	—	—	—	0,41	—
1% Е-30	0,1	—	—	1,1	3,2	—	2,2	—
		ДНБ	0,054	1,30	3,2	—	0,15	—
		ДНБ	0,108	0,80	3,9	—	0,073	—
		ДНБ	0,216	0,95	3,5	—	0,037	—

* c — концентрация мономера в частице.

Практически этот случай реализуется в присутствии ингибиторов ДФА и ХА при эмульсионной полимеризации стирола. Как видно из таблицы, при введении ДФА и ХА в количествах $0,59 \cdot 10^{-2}$ и $1,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л скорость и степень полимеризации в эмульсии в отличие от гомогенной полимеризации снижаются незначительно, что свидетельствует о низкой ингибирующей активности ДФА и ХА, причем ДФА является несколько более сильным замедлителем, чем ХА. Относительно механизма ингибирования можно предположить, что образующиеся в первичном акте ингибирования стабилизированные сопряжением дифенилазотные и аллильные радикалы гибнут при попадании в частицу свободного радикала из жидкой фазы или выходят из частицы в объем с последующей дезактивацией.

Пример 2. Примем $k_{\text{инг}} = 5$ л/моль·сек $= 8,3 \cdot 10^{-21}$ мл/молекул·сек. При $N = 1,42 \cdot 10^{15}$ мл $^{-1}$, $r = 3 \cdot 10^{-6}$ см и $[Z] = 0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л скорость обрыва на ингибиторе равна $w_{oR'Z} = 0,155$ молекул/см·сек. Тогда $\tau_2 \approx 6,5$ сек. В условиях опыта при $\tau_1 = 145$ сек. обрыв макрорадикалов протекает по смешенному механизму с преобладанием линейного. Практически этот случай реализуется при полимеризации стирола в присутствии НБ. Как видно из таблицы, скорость и степень полимеризации резко уменьшаются при введении НБ. Вычисленный порядок по ингибитору равен $-0,85$.

Взаимодействие НБ с макрорадикалом происходит по механизму присоединения [1]



Образующиеся стабильные ингибиторные макрорадикалы вследствие малой подвижности могут находиться длительное время в частице, не диффундируя из нее, и гибнут при попадании свободного радикала из водной фазы.

Пример 3. Согласно теории Смита – Юэрта, время жизни растущей цепи в частице уменьшается с понижением числа частиц и повышением скорости инициирования. В этом случае в присутствии ингибитора относительная доля погибших по линейному закону макрорадикалов должна уменьшаться.

В присутствии 0,5 вес.% сульфанола и 0,2 вес.% $K_2S_2O_8$ число и размер частиц равны $6,5 \cdot 10^{14} \text{ мл}^{-1}$ и $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}$ (таблица). При скорости ге-

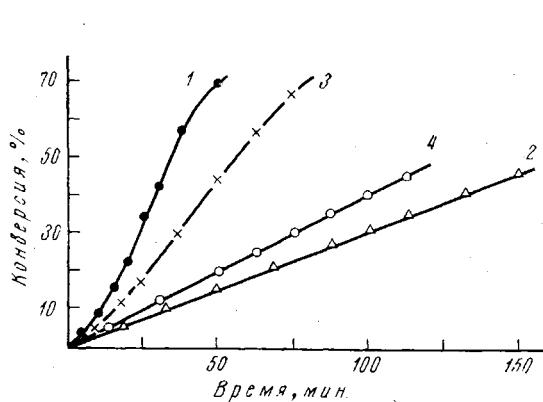


Рис. 1

Рис. 1. Влияние условий эмульсионной полимеризации стирола при 60° на ингибирующую активность НБ

Соотношение мономера и воды — 1 : 4; $[НБ] \cdot 10^2$, моль/л: 1, 3 — 0; 2, 4 — 0,74; концентрация сульфанола, вес.% к воде: 1, 2 — 1; 3, 4 — 0,5; $[K_2S_2O_8]$, вес.% к стиролу: 1, 2 — 0,1; 3, 4 — 0,2

Рис. 2. Зависимость степени (1) и скорости полимеризации (2, 3) от обратной концентрации ДНБ по данным таблицы. Эмульгаторы — сульфанол (1, 2) и Е-30 (3)

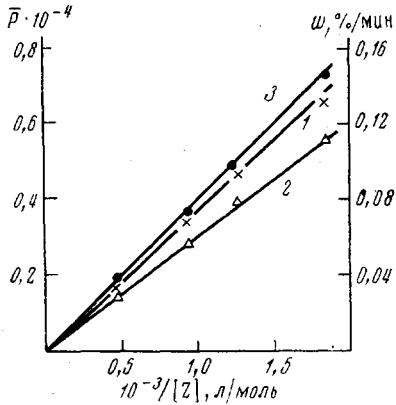


Рис. 2

нерирования первичных радикалов $1,96 \cdot 10^{13}$ радикалов/мл·сек [14] интервал времени между двумя попаданиями радикалов в частицу составит $\tau_1 = 33$ сек. Тогда при прежней концентрации ингибитора ($[Z] = 0,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л), имеющего $k_{инг} = 5$ л/моль·сек, скорость обрыва $w_{oR\cdot Z} = -0,102$ молекул/мл·сек, отсюда $\tau_2 \approx 10$ сек. Так как отношение τ_1/τ_2 много меньше, чем в примере 2, то относительная ингибирующая активность соединения уменьшается по сравнению с примером 2. В самом деле, как видно из рис. 1 (ср. кривые 1, 2 и 3, 4), НБ влияет в меньшей степени на скорость полимеризации стирола в эмульсии, чем в примере 2.

Пример 4. Ингибитор является сильным замедлителем; примем $k_{инг} = 100$ л/моль·сек $= 1,66 \cdot 10^{-19}$ мл/молекул·сек. При прежних условиях опыта находим $w_{oR\cdot Z} = 3,12$ молекул/мл·сек, а время жизни растущей цепи $\tau_2 \approx 0,32$ сек. Так как $\tau_2 \ll \tau_1$, то гибель макрорадикалов протекает исключительно при взаимодействии с ингибитором. В этом случае справедлива простая схема, включающая реакции инициирования, роста и обрыва цепи на ингибиторе. Из схемы следует

$$w = \frac{k_p[M]_r}{k_{инг}[Z]_r} w_{ин} \quad (1)$$

$$\bar{P} = \frac{k_p[M]_r}{k_{инг}[Z]_r}, \quad (2)$$

где $[M]_r$ и $[Z]_r$ — концентрации мономера и ингибитора в латексных частицах; $w_{ин}$ — скорость инициирования. Уравнения (1) и (2) позволяют определить отношение $k_{инг}/k_p$ и $k_{инг}$, если известны $[M]_r$, $[Z]_r$ и k_p .

Так как скорость линейного обрыва намного превышает скорость поступления радикалов из водной фазы, а число частиц, содержащих растущие цепи, остается постоянным с начала процесса, то полимеризация протекает с постоянной скоростью практически с нулевого момента до глубоких конверсий ~60%, когда исчезают мономерные капли (таблица). В стационарном состоянии скорость и степень полимеризации обратно пропорциональны концентрации ДНБ (рис. 2); вычисленный порядок реакции по ингибитору равен $-1,0$. Найденное в работе [15] отклонение w от $1/[Z]$ объясняется, по-видимому, влиянием кислорода, к присутствию которого применимые ингибиторы очень чувствительны, давая индукционные периоды, что и наблюдали авторы работы [15].

Средняя концентрация мономера в латексных частицах, определенная обычным методом из кипетической кривой конверсия — время, равна $3,95 \text{ моль/л} \cdot \text{частиц}$. В предположении о растворимости ДНБ в латексных частицах находим по уравнению (2) $k_{инг}/k_p = 0,3$. k_p можно определить по уравнению Смита — Юэрта $w = \frac{k_p[M]_r N}{2N_L}$, справедливому для стадии постоян-

ной скорости в отсутствие ингибитора ($N_L = 6,02 \cdot 10^{20}$ — коэффициент для перевода в размерность, моль/л·сек). При $[M]_r = 4,05 \text{ моль/л}$ $N = 1,42 \cdot 10^{15} \text{ мл}^{-1}$ (таблица) и $w = 0,475 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot \text{частиц} \cdot \text{сек}$ находим $k_{p(60)} = 100 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$, что согласуется с [1]. Отсюда вычисляем для ДНБ $k_{инг} = 30 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$. Существенное расхождение с вышеннайденной величиной $k_{инг}$ при гомогенной полимеризации объясняется, по-видимому, несправедливостью допущения о растворимости ингибитора только в латексных частицах. С целью проверки этого предположения проведены опыты по определению концентрации ДНБ в разных фазах эмульсионной системы. Показано, что растворимость ДНБ в воде при 60° увеличивается в 2,0–2,5 раза при введении 1% сульфанола, т. е. ДНБ солюбилизируется в мицеллах эмульгатора. В системе, содержащей 20 об. % стирола и 80 об. % воды, ДНБ практически полностью растворяется в мономере. Если смесь расчетных количеств стирола, воды, сульфанола и ДНБ перемешивать в течение 30 мин. при 60° , то после отстаивания ~95% ДНБ находится в верхней мономерной фазе и ~5% — в нижнем водно-мицеллярном слое. Аналогичные данные получены нами при отделении полимерно-мономерных частиц от жидкой фазы центрифугированием в течение 2 мин. [16] по достижении 5–10% конверсии стирола и определения концентрации ДНБ в жидкой фазе и латексных частицах. Следовательно, в условиях опыта большая часть ДНБ растворяется в каплях мономера, оставшаяся часть солюбилизируется в мицеллах.

Стационарность процесса полимеризации до глубоких конверсий свидетельствует о том, что концентрация ДНБ в частицах в ходе процесса сохраняется постоянной вследствие диффузии его из мономерных капель. С учетом полученных данных по растворимости ДНБ находим $k_{инг} \approx 660 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$, что согласуется по порядку с величиной $880 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$, найденной выше методом Кайса.

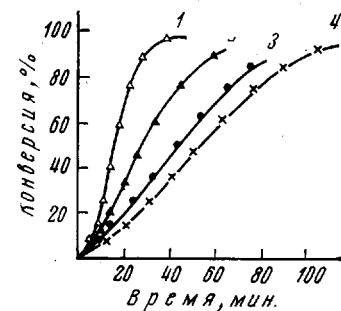


Рис. 3. Эмульсионная полимеризация ММА при 60° в присутствии ингибиторов

Соотношение мономерной и водной фаз — 1 : 4; эмульгатор Е-30 — 1 вес.% к воде; $K_2S_2O_8$ — 0,1 вес.% к мономеру; $[Z] \cdot 10^2$, моль/л: 1 — 0; 2 — 0,22 (ДНБ); 3 — 0,26 (ГХ); 4 — 0,15 (ПГ)

Аналогичные результаты получены при использовании эмульгатора Е-30 вместо сульфанола (рис. 2, таблица).

Представлялось интересным исследовать эмульсионную полимеризацию частично растворимых в воде мономеров, когда довольно значительная часть полимера образуется в водной фазе в присутствии ингибиторов, отличающихся по растворимости в воде. С этой целью нами исследована полимеризация MMA в присутствии малорастворимого в воде ДНБ и хорошо растворимых в воде ГХ и ПГ. По данным Кайса [2] для ДНБ при 44° $k_{инт}=2,2 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$. Согласно результатам кинетических исследований ГХ не замедляет гомогенную полимеризацию MMA в массе [17] и, следовательно, является еще менее реакционноспособным, чем ДНБ.

Как показали опыты, растворимость ГХ в водной фазе эмульсионной системы значительно выше по сравнению с ДНБ. Из рис. 3 видно, что ДНБ оказывает более слабое влияние на скорость процесса, чем ГХ и ПГ, несмотря на меньшую реакционноспособность последних. По эффективности ингибирования эмульсионной полимеризации MMA ДНБ приближается к ХА (пример 1), несмотря на то, что для последнего константа ингибирования при полимеризации стирола на порядок меньше. Эти результаты легко объяснить, если принять во внимание, что ДНБ замедляет полимеризацию, протекающую только в латексных частицах, в то время как ГХ и ПГ вследствие большей растворимости в воде влияют на скорость реакции роста цепи как в частицах, так и в водной фазе.

Таким образом, эффективность слабых ингибиторов возрастает при полимеризации в эмульсии по сравнению с гомогенными условиями, однако зависит не только от их химической активности, но и растворимости в зоне реакции роста цепи, числа частиц, скорости генерирования свободных радикалов и т. д.

Поступила в редакцию
27 IV 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. X. C. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
2. J. L. Kise, J. Amer. Chem. Soc., 76, 6274, 1954.
3. Г. Гладышев, К. Гибсов, Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования, «Наука» КазССР, 1968.
4. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967.
5. В. А. Попов, Г. П. Гладышев, Высокомолек. соед. Б15, 102, 1973.
6. R. M. Fitch, Trang-Jan Chen, J. Polymer Sci., 6, A-1, 3411, 1968.
7. F. Mayo, R. Gregg, A. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1651, 1951.
8. М. С. Быковская, С. Л. Гинзбург, О. Д. Халикова, Методы определения вредных веществ в воздухе и других средах, ч. II, Медгиз, 1961, стр. 142.
9. Методы анализа акрилатов и метакрилатов, под ред. Л. А. Морозова, Ю. А. Кашеваровой, О. М. Слепцовой, Е. М. Переплетчиковой, Е. И. Калининой, «Химия», 1972, стр. 54.
10. M. Matheson, E. Auer, E. Bevilacqua, E. Hart, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1700, 1951.
11. Ф. Тюдёш, И. Кенде, М. Азори, Высокомолек. соед., 4, 1262, 1962.
12. Y. Bevington, H. Troth, Trans. Faraday Soc., 59, 1348, 1963.
13. B. M. E. Van der Hoff, Advances Chem., 1962, N 34, 6.
14. J. L. Gardon, J. Polymer Sci., 6, A-1, 623, 1968.
15. Y. M. Kolthoff, F. A. Bovey, J. Amer. Chem. Soc., 70, 791, 1948.
16. M. R. Grancio, D. J. Williams, J. Polymer Sci., 8, A-1, 2617, 1970.
17. Б. А. Долгоплоск, Д. С. Короткина, Г. А. Парфенова, Б. Л. Ерусалимский, Е. Б. Миловская, Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 303.