

УДК 541.64:542.952

**ВЛИЯНИЕ РЕАКЦИЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ НА ПРОТЕКАНИЕ
ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОСТ-ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

В. И. Луховицкий, В. В. Поликарпов, Р. М. Поздеева

Вероятность выхода из латексной частицы свободного радикала, образующегося при реакции передачи цепи α , определяется свойствами самого радикала. В случае эмульсионной пост-полимеризации стирола α для радикала $CCl_3 \approx 3 \cdot 10^{-2}$, для радикала $C_{12}H_{25}S$ близка к нулю и для радикала, образующегося при передаче на мономер, $\approx 10^{-2}$. Рассмотрено влияние на процесс эмульсионной пост-полимеризации реакции передачи на мономер и предложено уравнение, являющееся критерием возможности осуществления эмульсионной пост-полимеризации до глубоких степеней конверсии мономера.

В работе [1] нами было показано, что в присутствии CCl_4 после прекращения облучения эмульсии стирола наблюдается непрерывное уменьшение скорости пост-полимеризации. По изменению обратной скорости пост-полимеризации в зависимости от концентрации CCl_4 определена вероятность выхода α из частицы низкомолекулярного радикала, образующегося при передаче на CCl_4 . Высказано предположение о наличии энергетического барьера, препятствующего выходу низкомолекулярного радикала из частицы.

Можно ожидать, что высота энергетического барьера и соответственно вероятность выхода зависят от свойств радикала, образующегося при передаче цепи, от его сродства к полимерно-мономерной и водной фазам. Поэтому было интересно изучить пост-полимеризацию стирола в присутствии *n*-додецилмеркаптана, отличающегося от CCl_4 длиной углеводородной цепочки, растворимостью в воде и величиной константы передачи цепи C_s .

Полимеризацию проводили в дистанционном дилатометре с автоматической записью кинетической кривой; *n*-додецилмеркаптан марки ч.д.а. использовали без дополнительной очистки. Методика эксперимента и остальные реактивы описаны в [2].

Условия полимеризации: мощность поглощенной дозы предварительного облучения 16 рад/сек, соотношение стирол:водная фаза = 1 : 4, концентрация лаурата калия в водной фазе 2%, облучение прекращали при 10–12% -ной конверсии, концентрацию передатчика цепи изменяли от 0 до $9,2 \cdot 10^{-3}$ моль/моль стирола.

На рис. 1 показана пост-полимеризация стирола в присутствии меркаптана; момент прекращения облучения показан стрелкой. Все экспериментальные точки ложатся практически на одну кривую: после некоторого падения, обусловленного уменьшением числа частиц после прекращения облучения [2], скорость пост-полимеризации w постоянна до исчерпания свободного мономера. Молекулярный вес \bar{M}_v образующегося полистирола, как это видно из табл. 1, зависит от содержания додецилмеркаптана в исходной эмульсии; его величина существенно меньше, чем при полимеризации без передатчика цепи и в присутствии CCl_4 . Низкий молекулярный вес полимера свидетельствует об эффективном протекании реакции передачи цепи. Константа передачи цепи C_s на додецилмеркаптан, найденная из зависимости молекулярного веса от концентрации передатчика цепи, равна единице, что хорошо совпадает со значением, приведенным в работе [3].

Таким образом, несмотря на то, что константа передачи цепи на додецилмеркаптан и соответственно скорость образования низкомолекулярных радикалов выше, чем в случае CCl_4 ($C_s = 4 \cdot 10^{-3}$) добавка додецилмеркаптана не оказывает влияния на скорость пост-полимеризации. Это свидетельствует о том, что вероятность выхода из латексной частицы радикала $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S}$ близка к нулю.

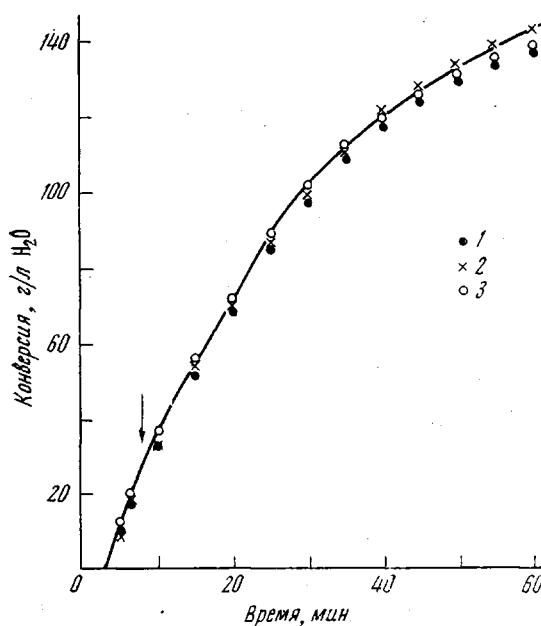


Рис. 1. Пост-полимеризация стирола в присутствии *n*-додецилмеркаптана

Соотношение стирол: водная фаза = 1 : 4; концентрация лаурата калия в водной фазе 2%; мощность поглощенной дозы предварительного облучения 16 рад/сек; 25°. $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}] \cdot 10^3$ моль/моль стирола: 0 (1); 1,15 (2); 4,6 (3)

При рассмотрении пост-полимеризации в присутствии CCl_4 [1] (температура 25°) мы пренебрегали возможностью реакции передачи на стирол с последующим выходом из латексной частицы низкомолекулярного радикала, так как наличие участка постоянной скорости на кинетической кривой в отсутствие передатчика цепи (рис. 1) свидетельствовало о незначительном влиянии такого процесса. Однако при 55° скорость пост-полимеризации хотя и не очень резко, но непрерывно уменьшается (рис. 2, а), причем обратная скорость пост-полимеризации является линейной функцией времени (рис. 2, б). Вероятной причиной уменьшения скорости при 55° является передача цепи на мономер и выход образующихся при этом низкомолекулярных радикалов из латексных частиц. В работе [1] показано, что изменение обратной скорости пост-полимеризации определяется соотношением

$$\Delta \frac{1}{w} = \frac{2\alpha C_s S}{Nm} \Delta t, \quad (1)$$

где S и m — концентрация передатчика цепи и мономера в латексной частице соответственно; N — концентрация латексных частиц; t — время; $\Delta \frac{1}{w} = \frac{1}{w} - \frac{1}{w_0} \cdot \Delta t = t - t_0$; w и w_0 — скорость пост-полимеризации в момент

Таблица 1

Пост-полимеризация стирола в присутствии передатчика цепи

Передатчик	$c \cdot 10^3$, моль/моль стирола *	M_v	$N \cdot 10^{-17}$ $\text{л}^{-1} \text{H}_2\text{O}$	Передатчик	$c \cdot 10^3$, моль/моль стирола *	M_v	$N \cdot 10^{-17}$ $\text{л}^{-1} \text{H}_2\text{O}$
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$	0	$1,3 \cdot 10^7$	4,5	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$	4,6	$5,3 \cdot 10^4$	4,2
	1,5	$8,0 \cdot 10^6$	4,5		9,2	$2,2 \cdot 10^4$	—
	2,3	$1,3 \cdot 10^6$	4,3		2,9	$1,1 \cdot 10^6$	—
CCl_4							

* c — концентрация передатчика цепи.

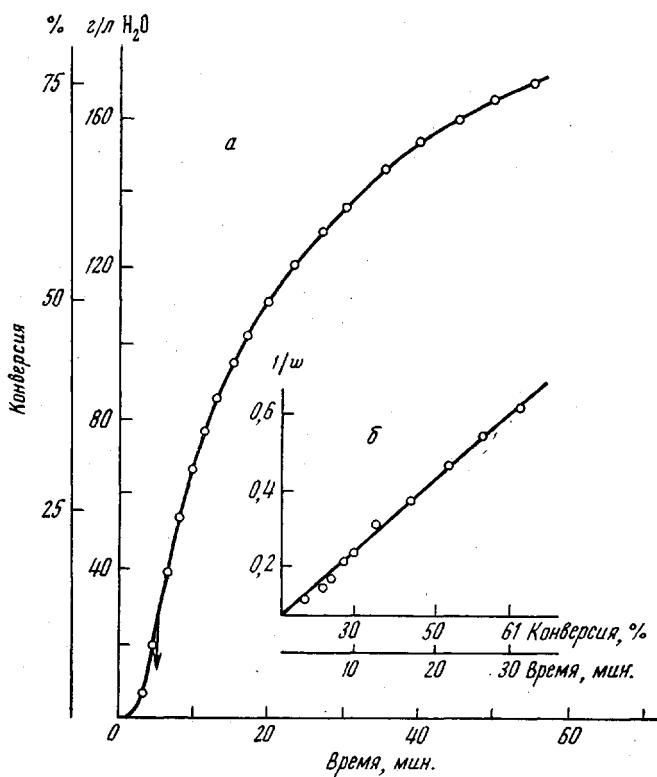


Рис. 2. а — Пост-полимеризация стирола при 55° без передатчика цепи (условия полимеризации см. на рис. 1); б — зависимость обратной скорости пост-полимеризации, $\text{мин} \cdot \text{л} \text{ H}_2\text{O}/\text{моль} \cdot 10^{-2}$ от времени (по данным рис. 2, а).

времени t и t_0 соответственно. Если единственным передатчиком цепи является мономер, то уравнение (1) принимает вид

$$\Delta \frac{1}{w} = \frac{2\alpha C_m}{N} \Delta t \quad (2)$$

или

$$\frac{w_0}{w} - 1 = \frac{2\alpha C_m (t - t_0)}{N}, \quad (3)$$

где C_m — константа передачи цепи на мономер.

Начальная скорость пост-полимеризации [2]

$$w_0 = N k_p m, \quad (4)$$

где k_p — константа скорости реакции роста цепи. Подставляя это значение в уравнение (3), получим

$$\frac{w_0}{w} - 1 = 2\alpha C_m k_p m \Delta t \quad (5)$$

Угловой коэффициент прямой на рис. 2, б представляет собой величину $2\alpha C_m/N$ в уравнении (2) и численно равен $\sim 2 \text{ л}/\text{моль}$, т. е. $2\alpha C_m/N = 2$. Подставляя в полученное выражение $C_m = 5 \cdot 10^{-5}$ [4, 5] и экспериментальное значение $N = 2,3 \cdot 10^{17} \text{ л}^{-1} \text{ H}_2\text{O} = 3,9 \cdot 10^{-7} \text{ моль}/\text{l H}_2\text{O}$, находим, что $\alpha C_m = 4 \cdot 10^{-7}$ и $\alpha = 0,008 \approx 0,01$.

Проведем оценку влияния передачи цепи на скорость пост-полимеризации при 25°. Как видно из рис. 1, пост-полимеризация до исчер-

пания свободного мономера (конверсия 40% или 90 г полимера на 1 л воды) продолжается примерно 15 мин. При $25^\circ C_m=2 \cdot 10^{-5}$ [4, 5]. Величина α с температурой меняется, по-видимому, незначительно, так как с изменением температуры изменяются одновременно и скорость диффузии, и скорость присоединения мономерного звена. Подставляя в уравнение (5) значения α , C_m , k_p , Δt и $m=6$ моль/л [6], находим, что $w_0/w-1=0,15$.

Таблица 2

Изменение скорости пост-полимеризации в экспериментах с повышенным содержанием стирола при 25°

Содержание стирола в эмульсии, г/л H_2O	$w_0 \cdot 10^2$	$w_k \cdot 10^2$	Δt , мин	$\alpha C_m \cdot 10^7$
	моль/мин·л H_2O	моль/мин·л H_2O		
600	4,8	2,4	50	2,7
388	3,4	2,0	36	1,9

Таким образом, скорость пост-полимеризации к моменту исчерпания свободного мономера меняется на 15% или на 7–8% по отношению к средней скорости на участке кинетической кривой до конверсии, соответствующей исчезновению капель мономера. Такие отклонения лежат в пределах ошибки эксперимента, и реакция передачи цепи на мономер не оказывает заметного влияния на кинетику эмульсионной пост-полимеризации стирола при 25° , по крайней мере, до конверсии, соответствующей исчерпанию капель мономера. Однако при повышении содержания стирола в исходной эмульсии время, необходимое для достижения 40% конверсии, возрастает, и скорость пост-полимеризации начинает заметно уменьшаться при меньшей степени превращения мономера в полимер. В табл. 2 приведены значения скорости пост-полимеризации сразу после установления постоянной скорости w_0 и по достижении 35–40% конверсии w_k в опытах с повышенным содержанием стирола в эмульсии. В последнем столбце таблицы приведены значения αC_m , вычисленные с помощью уравнения (5). Величина произведения αC_m хорошо совпадает со значением этого произведения, рассчитанным по данным эксперимента при 55° с учетом изменения температуры.

Значение αC_m можно найти из данных Хюммеля с сотр. [7], которые нашли, что падение скорости в их экспериментах формально описывалось уравнением второго порядка

$$\frac{1}{w} - \frac{1}{w_0} = \Delta t k_0^e / k_p m, \quad (6)$$

где k_0^e – кажущаяся константа обрыва, равная $5 \cdot 10^3$ л H_2O /моль·сек. Если падение скорости в опытах Хюммеля объясняется реакцией передачи на мономер, то, сопоставляя уравнения (2) и (6), находим $k_0^e = 2\alpha C_m k_p m / N$.

Скорость полимеризации w_0 в работе [7] равнялась $5,4 \cdot 10^{-3}$ моль/мин·л H_2O . Тогда с учетом уравнения (4) $N = 1,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л H_2O . Подставляя в выражение для k_0^e значения k_p , m , N , находим $\alpha C_m = 6 \cdot 10^{-7}$, что по порядку величин совпадает со значениями, полученными в наших экспериментах. Величина αC_m , рассчитанная по данным Хюммеля, по-видимому, несколько завышена, так как не учитывалось уменьшение N во время частичной коалесценции сразу после прекращения облучения [2].

В литературе имеются противоречивые данные относительно возможностей осуществления эмульсионной пост-полимеризации до глубоких степеней конверсии мономера. Так, нами показана возможность осуществления пост-полимеризации стирола и метилметакрилата до глубоких степеней конверсии, тогда как в работах Хюммеля с сотр. наблюдалось быстрое прекращение пост-полимеризации этих и ряда других мономеров. Вероят-

ной причиной расхождения являются разные условия проведения пост-полимеризации, главным образом разная скорость полимеризации сразу после прекращения облучения.

Рассмотрение влияния на пост-полимеризацию реакции передачи цепи на мономер позволяет найти критерий возможности осуществления эмульсионной пост-полимеризации до глубоких степеней превращения мономера в полимер.

Из уравнения (5) при $t_0=0$ находим

$$w = \frac{w_0}{1+2\alpha C_m k_p m t} \quad (7)$$

Приращение конверсии $dP = w dt$. Подставляя значение w из уравнения (7), находим

$$\int_{P_0}^P dP = \int_0^t w dt = \int_0^t \frac{w dt}{1+2\alpha C_m k_p m t},$$

где P_0 — конверсия в момент начала пост-полимеризации ($t_0=0$). После интегрирования получаем

$$P - P_0 = \frac{w_0 \ln(1+2\alpha C_m k_p m t)}{2\alpha C_m k_p m} \quad (8)$$

Из уравнения (5) находим время, соответствующее падению скорости пост-полимеризации в 2 раза

$$t_{1/2} = 1/2\alpha C_m k_p m \quad (9)$$

Аналогичное уравнение для времени, соответствующего уменьшению скорости пост-полимеризации в 2 раза, получено Шульцем и Роматовским [8]. Подставляя значение $t_{1/2}$ в уравнение (8), получаем

$$P - P_0 = w_0 t_{1/2} \ln(1+t/t_{1/2}) \quad (10)$$

При $t \ll t_{1/2}$, $t/t_{1/2} \ll 1$, заменяя в уравнении (10) $\ln(1+t/t_{1/2})$ на $t/t_{1/2}$, получаем $P - P_0 = w_0 t$, т. е. конверсия прямо пропорциональна времени, и скорость пост-полимеризации постоянна.

При $t > t_{1/2}$, пренебрегая единицей по сравнению с $t/t_{1/2}$, получаем $P - P_0 = w_0 t_{1/2} \ln \frac{t}{t_{1/2}}$, т. е. конверсия прямо пропорциональна логарифму времени.

При $t = t_{1/2}$

$$(P - P_0)_{1/2} = 0,7 w_0 t_{1/2}, \quad (11)$$

где $(P - P_0)_{1/2}$ — конверсия во время пост-полимеризации до момента времени $t_{1/2}$.

Таблица 3

Значения $t_{1/2}$ и $(P - P_0)_{1/2}$ для эмульсионной пост-полимеризации стирола

$w_0 \cdot 10^2$, моль/л $H_2O \cdot \text{мин}$	P_0 , %	T, °C	Содержа- ние сти- рола в эмulsionи, г/л H_2O	$t_{1/2}$, сек.	$(P - P_0)_{1/2}$	
					моль/л H_2O	конвер- сия, %
3,0	15,0	25	225	$4,2 \cdot 10^3$	1,5	67
4,8	5,0	25	600	$4,2 \cdot 10^3$	2,3	39
8,7	18,0	55	225	$6,6 \cdot 10^2$	0,67	30
0,54	28,8	25	560	$4,2 \cdot 10^3$	0,27	5

Уравнение (11) можно рассматривать в качестве критерия возможности осуществления эмульсионной пост-полимеризации, по крайней мере, в присутствии свободного мономера, поскольку оно дает возможность рассчитать глубину конверсии, достигаемую без существенного падения скорости пост-полимеризации. Рост степени конверсии после падения скорости в два раза несуществен, поскольку он становится прямо пропорциональным логарифму времени.

В табл. 3 приведены рассчитанные по уравнениям (9) и (11) значения $t_{1/2}$ и $(P - P_0)_{1/2}$ для 25 и 55°, найденные из наших экспериментов и рассчитанные по данным Хюммеля.

Из приведенных данных видно, что в наших экспериментах при $\alpha C_m = 2 \cdot 10^{-7}$ конверсия, соответствующая исчерпанию свободного мономера, достигается раньше, чем скорость пост-полимеризации падает в 2 раза, тогда как в работе [7] за время, соответствующее падению скорости в 2 раза, конверсия возрастает лишь на 5% вследствие низкого значения w_0 .

Филиал научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
12 VI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Луховицкий, В. В. Поликарпов, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., *B14*, 426, 1972.
2. В. В. Поликарпов, В. И. Луховицкий, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., *A14*, 1116, 1972.
3. F. A. Bovey, J. M. Kolthoff, A. J. Medalia, E. J. Meehan, Emulsion Polymerization, N. Y., 1955, p. 109.
4. С. Е. Бреслер, Б. Л. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, «Наука», 1965, стр. 231.
5. H. Gerrens, Fortschr. Hochpol. Forsch., 1, 234, 1959.
6. B. M. E. Van der Hoff, Advances Chem., 34, 6, 1962.
7. G. J. M. Ley, Ch. Schneider, D. O. Hummel, Advances Chem., 66, 184, 1967.
8. J. Romatovsky, G. V. Schulz, Makromolek. Chem., 85, 187, 1965.