

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1976

УДК 541.(64+127):547.538.141

**СВЯЗЬ КИНЕТИЧЕСКИХ И ТОПОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ
И ДИСПЕРСНОСТИ ЛАТЕКСОВ ПРИ ЭМУЛЬСИОННОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ АЛКАМОНОВ**

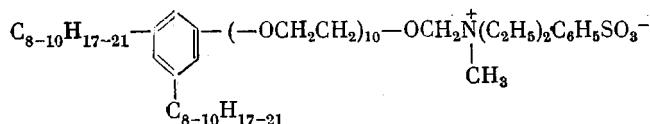
С. С. Иванчев, В. Н. Павлюченко, Д. А. Рожкова

Изучена кинетика реакции иницирования и полимеризации стирола в эмульсиях, стабилизованных алкамонами при различных pH среды. Реакция иницирования исследована методом ингибиторов. Показано, что кинетика полимеризации определяется особенностями реакции иницирования и дисперсностью образующегося латекса. Установлено, что константы роста и обрыва цепи не зависят от pH среды. Определены скорости полимеризации в расчете на одну латексную частицу. Обнаружено их резкое возрастание при высоких величинах pH, вызванное повышением концентрации радикалов в частице. Повышенные числа радикалов в частице имеют место лишь для частиц со средним радиусом более 500 Å.

Ранее нами сообщалось, что ПАВ типа алкамонов проявляют активирующее действие в процессах эмульсионной полимеризации стирола [1, 2].

Исследование разложения инициатора полимеризации — гидроперекиси кумола в водных растворах алкамонов, показало возможность образования при определенных условиях окислительно-восстановительных инициирующих систем [3] за счет гофмановского расщепления алкамона, приводящего к образованию третичного амина. Таким образом было установлено прямое влияние эмульгатора на реакцию иницирования полимеризации.

В настоящей статье представлены результаты непосредственного изучения реакции иницирования и кинетики эмульсионной полимеризации стирола, а также дисперсности образующихся латексов под влиянием гидроперекиси кумола (ГПК) в присутствии «выравнивателя А» — алкамона следующей структуры:



Очистку стирола, ГПК и эмульгаторов, исследование кинетики эмульсионной полимеризации, кинетики разложения ГПК, определение молекуллярной массы полимера и размера латексных частиц производили как в работе [2].

Скорости реакции иницирования определяли по индукционному периоду полимеризации в присутствии ингибитора. В качестве ингибитора использовали стабильный иминоксильный радикал — 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксид, синтезированный по методике, описанной в [4]. Выбор данного ингибитора был обусловлен его высокой эффективностью в окислительно-восстановительных инициирующих системах амин — перекись [5] и простой стехиометрией обрыва — одна молекула ингибитора обрывает один растущий радикал [5, 6] — и устойчивостью радикала как в кислых, так и щелочных средах. Строгая пропорциональность индукционного периода эмульсионной полимеризации стирола концентрации ингибитора [In] (рис. 1) независимо от pH среды указывает на отсутствие расхода ингибитора на какие-либо побочные реакции.

Ранее [1, 2] нами было показано, что скорость полимеризации стирола в эмульсиях, стабилизованных алканонами, сильно зависит от pH среды, причем наиболее высокие скорости полимеризации достигаются в сильно щелочных и умеренно кислых средах. Экспериментальное определение скоростей реакции инициирования эмульсионной полимеризации стирола при использовании в качестве эмульгатора «выравнивателя А» показывает, что наблюдаемые кинетические зависимости обусловлены прежде всего различиями в скорости образования инициирующих полимеризацию радикалов в соответствующих областях pH. При этом, как видно из табл. 1, наиболее высоким скоростям полимеризации $v_{\text{п}}$ соответствуют наиболее высокие скорости реакции инициирования $v_{\text{и}}$. Характер изменения молекулярной массы образующегося полимера также хорошо согласуется с данными по $v_{\text{и}}$.

Таблица 1

Кинетические параметры полимеризации стирола в эмульсии, стабилизованной «выравнивателем А» в присутствии ГПК *

рН	$v_{\text{п}} \cdot 10^3$	$v_{\text{и}} \cdot 10^3$	$v_{\text{д}} \cdot 10^6$	f	$\overline{M}_n \cdot 10^{-6}$
	моль/л стирола·сек				
3,0	1,62	6,60	1,65	0,02	0,65
5,0	1,91	9,16	0,77	0,06	1,00
7,0	1,02	2,00	0,33	0,03	1,12
9,0	0,70	1,47	0,58	0,01	1,25
11,0	1,40	6,34	1,59	0,02	0,81
12,0	1,92	10,70	1,79	0,03	0,59

* Здесь и в табл. 2, 3 условия полимеризации см. подпись к рис. 1.

Таблица 2

Энергии активации * эмульсионной полимеризации стирола, реакции инициирования и распада ГПК

рН	E	$E_{\text{и}}$	$E_{\text{д}}$	$E_p - \frac{1}{2} E_0^{**}$
3	12,1	14,5	14,7	4,9
11	11,7	14,5	14,7	4,5

* Определены с точностью ± 1 ккал/моль.
** E_p и E_0 — энергии активации реакций роста и обрыва цепи соответственно.

Зависимость скорости разложения ГПК $v_{\text{д}}$ от pH среды также имеет экстремальный характер. Интересно отметить, что минимальные величины $v_{\text{д}}$ находятся в той же области pH, что и значения $v_{\text{п}}$ и $v_{\text{и}}$. Некоторое снижение $v_{\text{п}}$ и $v_{\text{и}}$ при pH 3, несмотря на высокую величину $v_{\text{д}}$, обусловлено параллельной реакцией гетеролитического разложения ГПК в сильно кислых средах [3], что приводит к резкому снижению эффективности инициирования f . Эффективности инициирования, рассчитанные на основании данных по $v_{\text{д}}$ и $v_{\text{и}}$, так же как и другие кинетические параметры, зависят от pH среды. При этом наблюдаемая зависимость определяется не только различием механизма разложения ГПК в кислых и щелочных растворах «выравнивателя А», но также и состоянием адсорбционных слоев эмульгатора, в зоне которых происходит разложение ГПК.

Исследование температурной зависимости изучаемых кинетических параметров полимеризации показало, что энергия активации полимери-

зации E , реакции инициирования E_i и разложения ГПК E_d имеют довольно низкие значения, характерные для окислительно-восстановительных инициирующих систем (табл. 2). Близость значений E_i и E_d хорошо согласуется с известным положением, что энергия активации реакции инициирования определяется в основном энергией активации разрыва связи О—О инициатора. Отметим также, что вычисленные величины $E_p - \frac{1}{2}E_0$ близки к известным литературным данным для полимеризации стирола в гомогенных системах [7, 8], т. е. снижение энергии активации полимеризации стирола в эмульсиях, стабилизованных «выравнивателем А», связано прежде всего с низкими величинами E_i .

Как видно из табл. 1, величины v_p и v_{ip} в кислых (рН 3–5) и щелочных средах (рН 11–12) довольно близки по своим абсолютным значениям. Однако, учитывая различие коллоидно-химических характеристик

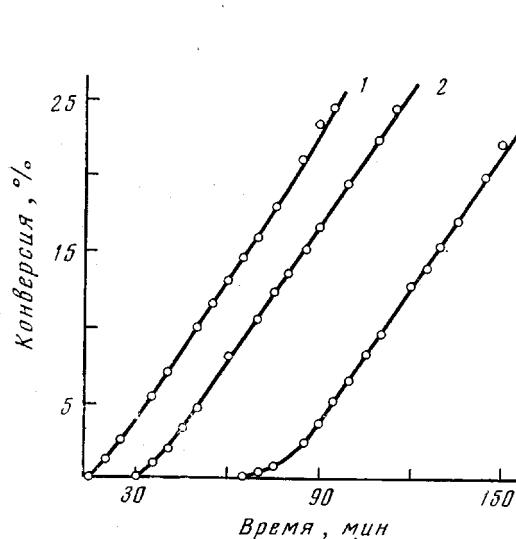


Рис. 1

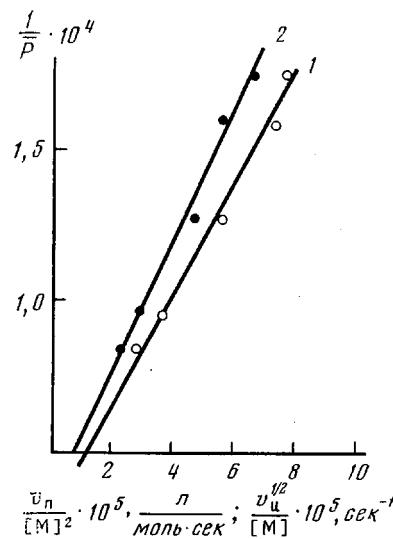


Рис. 2

Рис. 1. Кривые накопления полимера при эмульсионной полимеризации стирола в присутствии 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиридин-1-оксила $[In] \cdot 10^4$:
1 — 0,5; 2 — 1,0; 3 — 2,6 моль/л стирола. Здесь, на рис. 2 и в табл. 1–3: $[ГПК] = 0,020$ моль/л стирола, [выравниватель А] = 0,026 моль/л водной фазы; соотношение мономер : вода = 1 : 7; рН 11; 60°

Рис. 2. Зависимости обратной степени полимеризации от $v_p/[M]^2$ (1) и $v_{ip}^{1/2}/[M]$ (2); $[M]$ — концентрация мономера в латексной частице 5,0 моль/л

алканов и различную дисперсность латексов при изменении рН, нам представляется, что более объективная оценка скоростей полимеризации и реакции инициирования может быть получена при их расчете на одну латексную частицу (v_{ap} , v_{ip}). Из представленных в табл. 3 данных видно, что резкое увеличение v_{ap} и v_{ip} наблюдается только в щелочных средах. Таким образом, главной причиной возрастания скоростей полимеризации и реакции инициирования в кислых средах является высокая дисперсность латексов, обеспечивающая развитую поверхность адсорбционных слоев, в зоне которых распадается ГПК. Большие значения v_p и v_{ip} в области высоких рН обусловлены прежде всего увеличением скоростей радикалообразования и концентрации радикалов в латексных частицах \bar{n} . Среднее число радикалов в частице рассчитано по уравнению [9]

$$R_p = k_p N \bar{n} [M]/N_A$$

(k_p — константа скорости роста, N_A — число Авогадро) при допущении, что число частиц в 1 см^3 латекса N в ходе полимеризации изменяется

мало, а концентрация мономера в частице, независимо от величины pH, остается постоянной при условии стационарности процесса. Заметим, что кривые накопления полимера линейны, а отклонение от линейности, наблюдающееся в момент исчезновения капель мономера, имеет место при конверсии 43% (при 60°), что соответствует концентрации мономера в латексной частице 5,0 моль/л. Полученная величина хорошо согласуется с данными Ван-дер-Гоффа [9]. При расчете мы допускали, что константа роста цепи не зависит от pH среды и равна 190 л/моль·сек (при 60°) [10]. Близкие по величине значения k_p , в том числе и в эмульсионных системах, приводятся в работах [11, 12]. Как видно из приведенных в табл. 3 величин \bar{n} , среднее число радикалов в частице существенно отличается от $1/2$, что можно объяснить большими размерами образующихся

Таблица 3

Влияние pH среды на дисперсность латексов и кинетические параметры эмульсионной полимеризации в расчете на одну латексную частицу

pH	\bar{r} , Å *	$N \cdot 10^{-4} **$	$v_{pp} \cdot 10^{21}$	$v_{ip} \cdot 10^{26}$	\bar{n}	$k_o \cdot 10^{-4}$, л/моль·сек
			моль/сек	моль/сек		
3	600	1,02	2,55	0,92	1,61	0,75
5	750	0,53	5,18	2,47	3,27	0,97
7	810	0,41	3,49	0,70	2,22	0,73
9	900	0,30	3,33	0,56	2,12	0,89
11	1100	0,17	11,78	5,33	7,47	1,15
12	1200	0,13	21,10	11,80	13,4	1,12

* r — радиус частиц. ** Число частиц в 1 см³ латекса.

латексных частиц и пониженными скоростями обрыва растущих цепей вследствие высокой вязкости в частицах. Возможность существования в частице нескольких радикалов допускалась ранее и другими авторами [9, 13].

Расчет k_o на основании данных по скоростям инициирования и среднего числа радикалов в частицах по уравнению

$$k_o = \frac{v_n}{\bar{n}} \cdot \frac{4}{3} \pi \bar{r}^3 N_A,$$

где величина $3\bar{n}/4\pi\bar{r}^3N_A$ представляет собой концентрацию радикалов (моль/л стирола), показал, что они мало зависят от pH среды, а их величина на 2–3 порядка ниже, чем при полимеризации стирола в растворе или массе при невысоких конверсиях [12]. На постоянство констант роста и обрыва цепи в изученном диапазоне pH указывает также линейный характер зависимостей обратной степени полимеризации $1/P$ от величин $v_n/[M]^2$ и $v_n/[M]$ (рис. 2).

Таким образом, полученные результаты дают основание утверждать, что наблюдаемые кинетические особенности полимеризации стирола в эмульсиях, стабилизированных алканами, определяются как скоростью радикалообразования, так и дисперсностью эмульсионной системы, при этом реакции роста и обрыва цепи протекают в идентичных условиях независимо от pH среды. Данное утверждение может соблюдаться, вероятно, лишь в том случае, когда реакция инициирования имеет место в зоне адсорбционных слоев эмульгатора, состояние которых зависит от величины pH и определяет как кинетику, так и механизм распада инициатора, в то время как акты роста и обрыва цепи развиваются в объеме частицы.

Можно полагать, что наблюдаемые особенности эмульсионной полимеризации стирола в присутствии «выравнивателя А» (повышенные вели-

чины \bar{n} и резкое возрастание $v_{\text{пр}}$ в щелочных средах) являются общими для систем, стабилизированных катионактивными ПАВ типа четвертичных алифатических аммониевых солей, причем эти особенности реализуются лишь в том случае, если образующиеся латексные частицы имеют большие размеры ($r > 500 \text{ \AA}$).

Из табл. 4 видно, что при полимеризации стирола в эмульсиях, стабилизованных другими катионактивными ПАВ (алкамоном ДС) или цетилтриметиламмонийбромидом (ЦТМАБ), в присутствии которых возможно получение дисперсий с радиусом частиц менее 500 \AA , среднее

Таблица 4

Кинетические и коллоидно-химические параметры полимеризации стирола в эмульсиях, стабилизованных алкамоном/ДС и ЦТМАБ
([ПАВ] = 0,026 моль/л водной фазы, [ГПК] = 0,01 моль/л·стирола, соотношение мономер : вода = 1 : 7, 60°)

рН	Алкамон/ДС					ЦТМАБ				
	$v_{\text{п}} \cdot 10^3$, моль/л· стирола· сек	$\bar{r}, \text{\AA}$	$N \cdot 10^{-14}$, 1/см ³	\bar{n}	$v_{\text{пр}} \cdot 10^{21}$	$v_{\text{п}} \cdot 10^3$, моль/л· стирола· сек	$\bar{r}, \text{\AA}$	$N \cdot 10^{-14}$, 1/см ³	\bar{n}	$v_{\text{пр}} \cdot 10^{21}$
3	1,66	390	3,67	0,41	0,64	1,07	450	2,42	0,40	0,63
5	0,96	450	2,42	0,36	0,57	1,30	450	2,42	0,49	0,77
7	1,09	490	1,88	0,52	0,82	1,54	480	2,00	0,70	1,10
9	1,40	530	1,46	0,49	0,77	1,55	500	1,78	0,79	1,25
11	1,40	650	0,80	1,56	2,50	1,54	1200	0,12	11,0	17,4
12	0,93	1440	0,073	10,20	18,2	1,53	1500	0,06	21,4	33,7

число радикалов в латексной частице близко к $1/2$. Резкое повышение величины \bar{n} наблюдается лишь в сильно щелочных средах, что приводит к значительному росту скорости полимеризации в расчете на одну частицу.

Интересно отметить, что, несмотря на одинаковый характер зависимостей $v_{\text{пр}}$ от pH среды, зависимости $v_{\text{п}}$ от pH существенно различаются для рассмотренных нами ПАВ (табл. 4), что может быть обусловлено различным вкладом факторов кинетического $v_{\text{пр}}$ и коллоидно-химического характера N , которые при полимеризации в щелочных средах действуют в противоположных направлениях (табл. 3 и 4). Если в случае алкамонов высокие скорости инициирования перекрывают снижение скорости полимеризации, обусловленное уменьшением числа частиц при повышении pH, то в случае ЦТМАБ рост скорости инициирования лишь компенсирует понижение величины N .

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
23 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

- С. С. Иванчев, В. Н. Павлюченко, Д. А. Рожкова, Докл. АН СССР, 211, 885, 1973.
- С. С. Иванчев, В. Н. Павлюченко, Д. А. Рожкова, Высокомолек. соед., A16, 835, 1974.
- Д. А. Рожкова, В. Н. Павлюченко, С. С. Иванчев, Кинетика и катализ, 16, 814, 1975.
- Э. Г. Розанцев, Свободные иминоксильные радикалы, «Химия», 1970, стр. 189.
- Н. М. Бейлерян, Диссертация, 1973.
- А. Л. Бучаченко, А. В. Вассерман, Стабильные радикалы, «Химия», 1973, стр. 376.
- C. Bamford, M. Dewar, Proc. Roy. Soc., A197, 356, 1948.
- G. Burnett, Trans. Faraday Soc., 46, 772, 1950.
- B. M. E. Van der Hoff, J. Polymer Sci., 44, 241, 1960.
- F. A. Bovey, J. M. Kolthoff, J. Polymer Sci., 5, 427, 1950.
- E. Bartholome, H. Gerrens, R. Herbeck, H. Weitz, Z. Elektrochem., 60, 334, 1956.
- M. S. Matheson, E. E. Aner, E. B. Bevilacqua, E. J. Hart, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1700, 1951.
- W. Stockmeyer, J. Polymer Sci., 24, 314, 1957.