

УДК 541.64:547 (I'128+538.141)

**ОБРАЗОВАНИЕ НЕВОДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ДИСПЕРСИЙ
ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В ГЕПТАНОВЫХ
РАСТВОРАХ ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНА**

Брык М. Т., Агеева И. А., Ильина З. Т.

Изучена кинетика полимеризации стирола в гептановых растворах полидиметилсилоксана в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л с получением неводных полистирольных дисперсий. Показано, что существенное повышение скорости и глубины конверсии на глубоких стадиях процесса наблюдается лишь в случае высококонцентрированных растворов каучука или при высоких концентрациях стирола в системе. На основе проведенных исследований предложена многостадийная схема образования неводных полистирольных дисперсий.

Одним из перспективных способов синтеза неводных полимерных дисперсий [1] является полимеризация мономера в растворе полимера с получением коллоидных частиц второго полимера, нерастворимого в данном органическом (как правило, алифатическом) растворителе. Синтез и исследование таких систем, называемых некоторыми авторами [2] поллоидными, только начинаются [1—3], и представляют большой научный и практический интерес [1].

Цель нашей работы — исследование полимеризации стирола в вязких гептановых растворах полидиметилсилоксана (ПДМС) и влияния условий полимеризации на получение стабильных полимерных дисперсий.

Выбор полидиметилсилоксана обусловлен его хорошей растворимостью в алифатических растворителях, отсутствием ненасыщенных связей и других реакционноспособных групп в цепи полимера, вызывающих побочные реакции и усложняющих исследование полимеризации винильных мономеров в вязких дисперсионных средах.

Использование стирола в качестве мономера обусловлено тем, что он хорошо растворим в гептане и ПДМС, а полистирол не растворяется в этом растворителе и не совмещается с полидиметилсилоксаном.

Полимеризацию стирола в растворе ПДМС изучали весовым методом с использованием ампульной методики. Инициатором полимеризации служил ДАК. Полимеризацию вели в термостате при постоянной температуре ($\pm 0,2^\circ$) в интервале 60—80° при перемешивании реагирующей системы в ампулах.

ПДМС, полученный анионной (КОН) полимеризацией октаметилциклотрасилюксана, с $M_w = 4,2 \cdot 10^5$ перед использованием пересаждали из гептанового раствора этиловым спиртом и высушивали до постоянного веса. Для работы готовили гептановые растворы ПДМС следующих концентраций: 10^{-5} ; 10^{-4} ; $3 \cdot 10^{-4}$; $4 \cdot 10^{-4}$ и 10^{-3} моль/л.

В работе использовали свежеперегнанный гептан, который предварительно высушивали над хлористым кальцием и перегоняли над металлическим натрием.

Стирол очищали, высушивали и перегоняли в вакууме по методике работы [4]. ДАК очищали от примесей перекристаллизацией из этилового спирта [4].

Раствор ПДМС, стирол и ДАК, загруженные в ампулы, дегазировали многократным замораживанием в жидким азотом с параллельным вакуумированием. Дегазированную реакционную смесь запаивали в ампулах в вакууме.

Молекулярную массу образующегося полистирола, из которого ПДМС экстрагировали гептаном, определяли по вязкости его толуольных растворов при 25° [5].

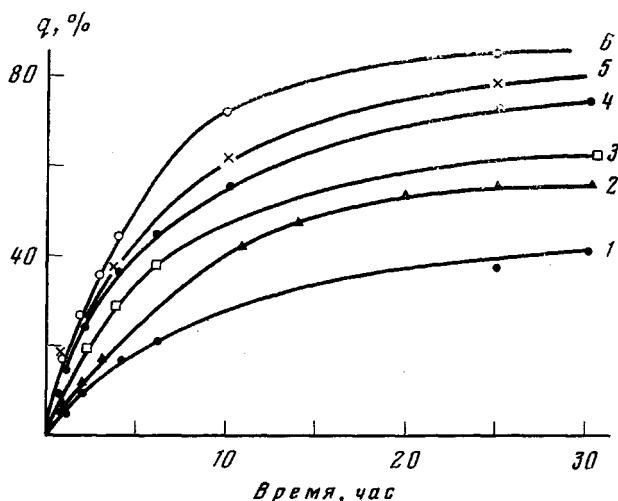


Рис. 1. Кинетические кривые конверсии стирола в растворе ПДМС, $[M]_0=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, при соотношениях (по весу) стирол: ПДМС = 2 : 1 (1), 3 : 1 (2), 6 : 1 (3), 10 : 1 (4); при соотношениях стирол: ПДМС = 3 : 1 (2, 5, 6) и исходной концентрации ПДМС $3 \cdot 10^{-4}$ (5) и $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л (6); 75° ; сдак = 1,5%

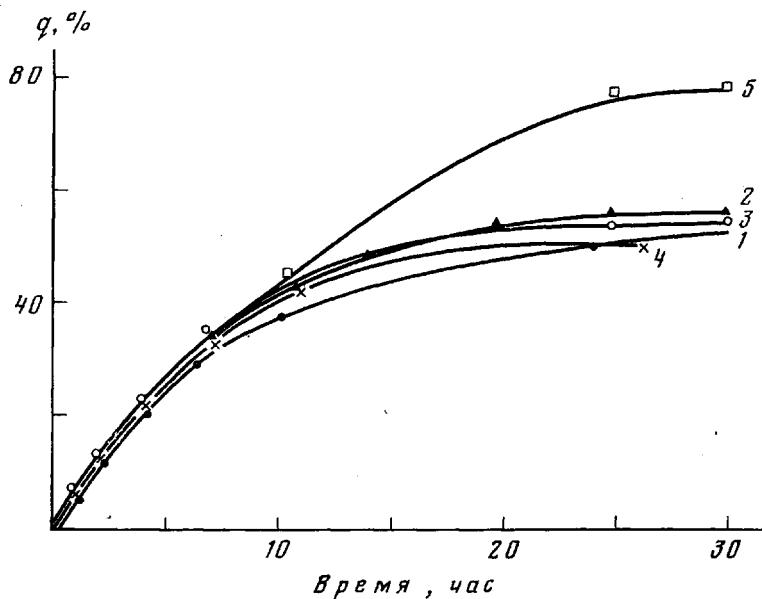


Рис. 2. Кинетические кривые конверсии стирола ($[M]_0=1,068$ моль/л) при исходных концентрациях растворов ПДМС:
1 — $1 \cdot 10^{-5}$, 2 — $1 \cdot 10^{-4}$, 3 — $3 \cdot 10^{-4}$, 4 — $4 \cdot 10^{-4}$, 5 — $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 75° ; сдак = 1,5%

Кинетические параметры полимеризации определяли только по начальным участкам кинетических кривых (до 10–12% конверсии стирола).

Как показали исследования, начальная скорость полимеризации стирола в растворе ПДМС растет как с повышением концентрации инициатора (табл. 1), так и мономера в системе (табл. 2). Выход полимера также увеличивается с повышением концентрации стирола в системе (рис. 1, 2).

Исследование полимеризации стирола при его постоянной концентрации (1,21 моль/л) в растворах ПДМС с различной исходной концентрацией (10^{-5} – 10^{-3} моль/л) показало (рис. 2, кривые 1–4), что начальная скорость и глубина конверсии мономера не зависят от вязкости дисперси-

онной среды (до ~40%-ного превращения стирола). Лишь на глубоких стадиях полимеризации при концентрации исходного раствора ПДМС 10^{-3} моль/л, представляющего собой гель, наблюдается существенное повышение скорости полимеризации и выхода полистирола (рис. 2, кривая 5).

Скорость и глубина конверсии мономера резко возрастают, если одновременно с повышением концентрации ПДМС увеличивается содержание

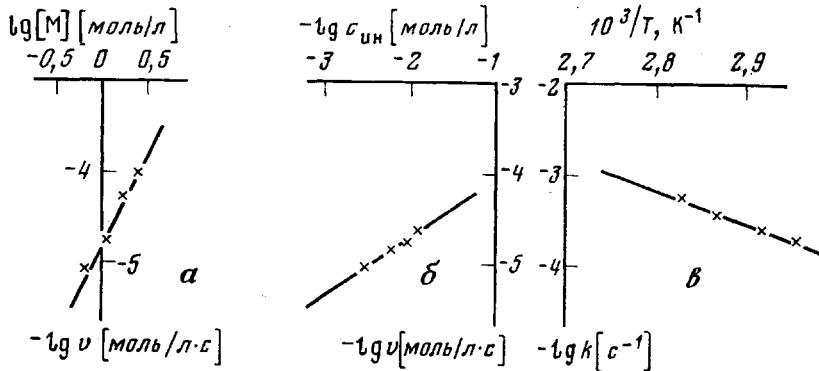


Рис. 3. Зависимости $\lg v$ от $\lg [M]$ (α); $\lg v$ от $\lg c_{\text{ин}}$ (β); $\lg k$ от $1/T$ (γ)

стирола в системе, т. е. при сохранении постоянного соотношения (по массе) стирол : ПДМС, например, 3 : 1 (рис. 1, кривые 2, 5, 6). Этот эффект связан не только с увеличением концентрации стирола, но и ПДМС. Об этом свидетельствует сравнение кинетических кривых конверсии стирола при постоянной (10^{-4} моль/л) (рис. 1, кривые 1–4) и переменных исходных концентрациях каучука (10^{-4} , $3 \cdot 10^{-4}$ и $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л) (рис. 1, кривые 2, 5, 6). В первом случае даже при соотношении стирол : ПДМС = 10 : 1 (рис. 1, кривая 4) скорость полимеризации и выход полистирола ниже,

Таблица 1

Зависимость скорости полимеризации стирола от концентрации ДАК
(Концентрация ПДМС $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л;
соотношение (по весу)
стирол : ПДМС = 3 : 1; 75°)

$c_{\text{ин}} \cdot 10^{-4}$, моль/л	$c_{\text{ин}}$, вес.%	$v \cdot 10^{-5}$, моль/л·с	$k \cdot 10^{-4}$, с ⁻¹
3,36	0,5	7,56	3,68
6,73	1,0	11,78	3,64
10,10	1,5	15,60	3,68
13,46	2,0	18,95	3,69

Таблица 2

Зависимость скорости полимеризации стирола от его концентрации
(Концентрация ДАК $10,10 \cdot 10^{-3}$ моль/л; исходная концентрация ПДМС $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 75°)

[M], моль/л	$v \cdot 10^{-5}$, моль/л·с	k , с ⁻¹
0,680	0,75	$6,86 \cdot 10^{-5}$
1,062	1,53	$3,61 \cdot 10^{-4}$
1,825	5,07	$3,78 \cdot 10^{-3}$
2,590	9,66	$1,52 \cdot 10^{-2}$

чем при соотношении 3 : 1 и концентрациях ПДМС $3 \cdot 10^{-4}$ и $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л (рис. 1, кривые 5, 6).

Ниже представлены кинетические параметры (k – константа скорости) полимеризации стирола (концентрация ДАК $10,10 \cdot 10^{-3}$ моль/л; концентрация ПДМС 10^{-4} моль/л; соотношение (по весу) стирол : ПДМС = 3 : 1).

T , °	65	70	75	80
$k \cdot 10^{-4}$, с ⁻¹	1,86	2,52	3,77	5,94

Порядок реакции по мономеру ≈ 2 , а по инициатору – 0,66 (рис. 3), что значительно выше теоретических величин, которые равны 1 и 0,50 соответственно [6]. Эффективная энергия активации полимеризации (E_a)

=17,3 ккал/моль) несколько ниже, чем при полимеризации в гомогенных условиях (20–21 ккал/моль) [5], что может быть связано с ростом энергии активации обрыва цепи, так как процесс протекает в диффузионно-контролируемой области [7, 8]. Молекулярная масса образующегося полистирола увеличивается с конверсией мономера, однако не превышает $1,5 \cdot 10^4$, причем эта зависимость не является линейной во всем диапазоне конверсии стирола (рис. 4).

Определение размера и числа частиц полистирола при помощи метода спектра мутности [7] и электронно-микроскопические данные, полученные на различных стадиях полимеризации (рис. 5), позволяют выделить две основные стадии в формировании коллоидных частиц полистирола в растворах ПДМС. При небольших глубинах превращения (3–5%) образуется большое количество шарообразных высокодисперсных (0,05–0,2 мкм) частиц, не имеющих четких контуров (рис. 5, а, б) вследствие их набухания в стироле. До 10–12% конверсии мономера образуются несколько большие частицы (рис. 5, в) и с более широким распределением по размерам (до 0,7 мкм). В критической точке (около 18% конверсии) частицы приобретают четкие контуры и происходит их коагуляция (рис. 5, г, д), что обуславливает уменьшение числа частиц в единице объема и сужение их распределения по размерам. При конверсиях стирола выше 20% среднечисловой радиус частиц изменяется мало, их диаметр колеблется в пределах 500–1800 Å (рис. 5, д, е), а образовавшиеся неводные дисперсии полистирола устойчивы в течение нескольких месяцев.

Рассмотренные выше особенности процесса полимеризации, по-видимому, связаны со следующими основными причинами. Инициирование и рост полимерных цепей начинаются в вязком растворе с последующим продолжением этого процесса (до ~18% конверсии) в первичных высоковязких частицах полистирола, набухших в смеси стирола с гептаном. Следствием этого являются увеличение скорости полимеризации стирола и выхода полимера (по сравнению с полимеризацией в чистом гептане) на начальной стадии полимеризации, так как рекомбинация радикалов лимитируется их диффузией в вязкой среде. Наблюдаемое резкое увеличение молекулярной массы полимера при малых конверсиях стирола (до ~10%), вероятно, также в значительной мере обусловлено этой причиной.

На более глубоких стадиях превращения (выше 20%) при обеднении системы стиролом (особенно в случае сравнительно небольших его концентраций в системе) полимеризация происходит в среде, являющейся практически осадителем полистирола, вследствие чего растущие макрорадикалы сворачиваются в плотные клубки и их активные концы оказываются «захороненными» внутри клубка. Повышение порядка реакции по инициатору подтверждает то, что обрыв цепи преимущественно происходит вследствие полного «захоронения» макрорадикалов в массе частиц полимера [9], а не при взаимодействии «застрявших» макрорадикалов с более подвижными радикалами. В таком случае скорость роста цепи с участием окклюдированных радикалов также сильно замедлится вследствие медленной диффузии мономера внутрь плотных клубков полимерной дисперсной фазы.

Некоторое снижение средней величины молекулярной массы полистирола в области 10–20% конверсии мономера, совпадающее с переходом

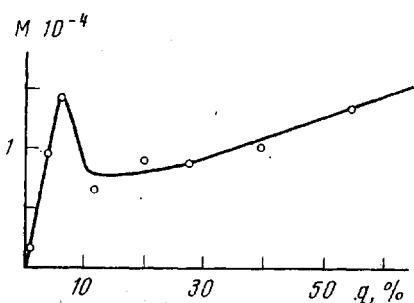


Рис. 4. Зависимость между глубиной конверсии и молекулярной массой полистирола ($c_{\text{ПДМС}}=10^{-4}$ моль/л; 75°; $c_{\text{ст}}=1,5\%$; весовое соотношение стирол: ПДМС=3:1)

частиц дисперсной фазы в твердое состояние, может быть вызвано образованием низкомолекулярной фракции за счет макрорадикалов, «захороненных» в объеме твердых частиц полимера.

Правильность сделанных выводов подтверждают кинетические данные о полимеризации стирола при его высоких содержаниях в вязких гептап-

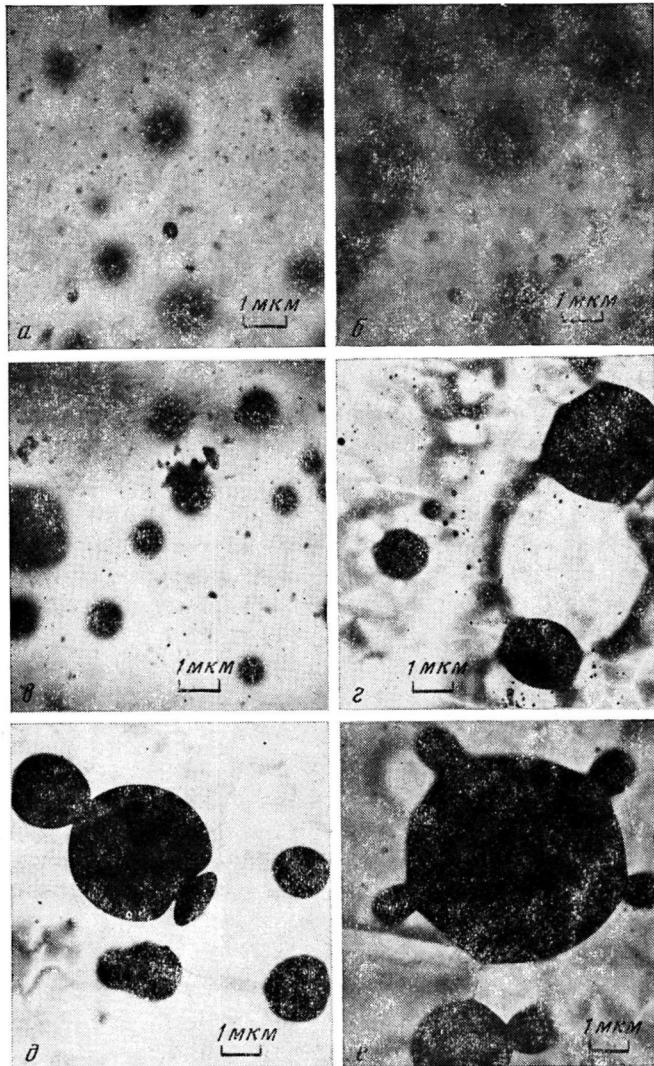


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки частиц полистирола, образующихся на различных стадиях конверсии: 2,14% (a); 4,7% (b); 13,45% (c); 18,85% (d); 28,61% (e); 54,25% (f). Увеличение $\times 7000$

новых растворах ПДМС. Высокие скорости полимеризации и большая глубина конверсии в этом случае связаны не только с упомянутыми выше причинами (высокая концентрация мономера, затрудненность рекомбинации образующихся радикалов в вязких растворах ПДМС), но и с тем, что полимеризация стирола в системе, обедненной гептаном, происходит до большой глубины превращения в частицах дисперсной фазы, набухшей в мономере. Рост коллоидных частиц дисперсной фазы в системе, обедненной гептаном, по-видимому, будет происходить в основном за счет поли-

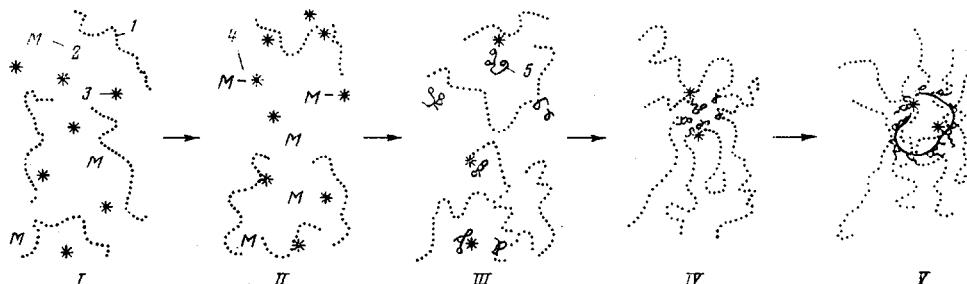


Рис. 6. Схема зарождения и роста частиц полистирола в растворе каучука: 1 – растворимый полимер, 2 – мономер, 3 – радикал, 4 – мономерный радикал, 5 – нерастворимая полимерная цепь

меризации в первичных частицах, а в системе, обедненной стиролом, вследствие коагуляции этих частиц.

Таким образом, на основе результатов исследований полимеризации стирола в гептановых растворах ПДМС можно выделить следующие стадии образования дисперсных частиц неводной дисперсии полистирола (рис. 6): I – образование свободных радикалов при разложении инициатора; II – образование активных центров полимеризации; III – рост макрорадикалов в вязкой среде; IV – зарождение коллоидных частиц с захватом из раствора макромолекул каучука; V – рост коллоидных частиц (за счет полимеризации в клубке и коагуляции первичных частиц).

Таким образом, исследованы условия синтеза устойчивых неводных дисперсий полистирола при полимеризации стирола в водных растворах полидиметилсилоxанового каучука и предложена многостадийная схема их образования.

Институт колloidной химии
и химии воды АН УССР

Поступила в редакцию
6 VIII 1979

Литература

1. *Д. Мацумото, Т. Танэ*, Нихон сэттэйку кекайси, 9, 183, 1973.
2. *F. Bueche*, J. Colloid Interface Sci., 41, 374, 1972.
3. Dispersion Polymerization in Organic Media, Ed. by K. E. J. Barrett, London, 1975.
4. *A. М. Торопцева, К. В. Белогорская, В. М. Бондаренко*, Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, «Химия», 1972.
5. Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971, стр. 345.
6. *Х. С. Багдасарьян*, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
7. *Ал. Ал. Берлин, С. А. Вольфсон*, Кинетический метод в синтезе полимеров, «Химия», 1973.
8. *В. И. Кленин, О. В. Кленина, В. В. Галактионов*, Высокомолек. соед., 8, 1574, 1966.
9. *В. П. Зубов*, Энциклопедия полимеров, т. 1, «Советская энциклопедия», 1972, стр. 609.

FORMATION OF NON-AQUEOUS POLYMER DISPERSIONS DURING THE POLYMERIZATION OF STYRENE IN HEPTANE SOLUTIONS OF POLYDIMETHYLSILOXANE

Bryk M. T., Ageeva I. A., Il'ina Z. T.

Summary

The kinetics of the polymerization of styrene in heptane solutions of polydimethylsiloxane in the concentration range $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-5}$ mol/l resulting in the formation of non-aqueous polystyrene dispersions has been studied. It has been shown that the essential increase of the rate and of the degree of conversion on the final stages of the process is observed only for the high concentrations of rubber or of styrene in the system. On the basis of results obtained the multiphase scheme of the formation of non-aqueous polystyrene dispersions is proposed.